



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0005026
(43) 공개일자 2024년01월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/62 (2006.01) H01M 4/139 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/62 (2013.01)
H01M 4/139 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-7042082
(22) 출원일자(국제) 2022년07월14일
심사청구일자 2023년12월06일
(85) 번역문제출일자 2023년12월06일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/027695
(87) 국제공개번호 WO 2023/286833
국제공개일자 2023년01월19일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-116718 2021년07월14일 일본(JP)

(71) 출원인
토요잉크SC홀딩스주식회사
일본국 도쿄도 츄오쿠 교바시 2초메 2반 1고
도요컬러주식회사
일본국 도쿄도 츄오쿠 교바시 2초메 2반 1고
(72) 발명자
아오타니, 유
일본국, 도쿄도 1048381, 츄오-쿠, 교바시 2-
초메, 2반 1고, 도요컬러주식회사내
노노야마, 유마
일본국, 도쿄도 1048381, 츄오-쿠, 교바시 2-
초메, 2반 1고, 도요컬러주식회사내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 이차전지 전극용 수지 조성물, 이차전지 전극용 합재 슬러리의 제조방법, 전극막의 제조방법, 및 이차전지의 제조방법

(57) 요약

카본나노튜브와, 분산제와, 불소 수지와, 분산매를 포함하고, 동적점탄성 측정에 의한 25℃ 및 1Hz에서의 복소탄성률X(Pa)와 위상각Y(°)의 곱(X×Y)이 30 이상 5,000 이하인, 이차전지 전극용 수지 조성물이 제공된다.

(52) CPC특허분류

H01M 4/623 (2013.01)

H01M 4/625 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

(72) 발명자

오카, 나오토

일본국, 도쿄도 1048381, 츄오-쿠, 교바시 2-쵸메,
2반 1고, 도요컬러주식회사내

히라바야시, 호나미

일본국, 도쿄도 1048381, 츄오-쿠, 교바시 2-쵸메,
2반 1고, 도요컬러주식회사내

명세서

청구범위

청구항 1

카본나노튜브와, 분산제와, 불소 수지와, 분산매를 포함하고, 활물질을 포함하지 않고, 동적점탄성 측정에 의한 25℃ 및 1Hz에서의 복소탄성률 $X(\text{Pa})$ 와 위상각 $Y(^{\circ})$ 의 곱($X \times Y$)이 30 이상 5,000 이하인, 이차전지 전극용 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

동적점탄성 측정에 의한 25℃ 및 1Hz에서의 복소탄성률이 0.1Pa 이상 300Pa 이하인, 이차전지 전극용 수지 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

동적점탄성 측정에 의한 25℃ 및 1Hz에서의 위상각이 3° 이상 90° 이하인, 이차전지 전극용 수지 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 카본나노튜브의 함유량은, 수지 조성물의 전체량에 대하여, 0.5질량% 이상 15질량% 이하인, 이차전지 전극용 수지 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 카본나노튜브에 대한 상기 분산제의 질량비가 0.01 이상 2 이하인, 이차전지 전극용 수지 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 카본나노튜브에 대한 상기 불소 수지의 질량비가 0.1 이상 10 이하인, 이차전지 전극용 수지 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 카본나노튜브는, 단층 카본나노튜브와 다층 카본나노튜브를 포함하는, 이차전지 전극용 수지 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

카본블랙을 추가로 포함하는, 이차전지 전극용 수지 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 이차전지 전극용 수지 조성물에, 활물질을 첨가하는 것을 포함하는, 이차전지 전극용 합제 슬러리의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 이차전지 전극용 수지 조성물에 활물질을 첨가하기 전, 후, 동시, 또는 이들의 조합에 있어서 카본블랙을

추가로 첨가하는 것을 포함하는, 이차전지 전극용 합재 슬러리의 제조방법.

청구항 11

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 이차전지 전극용 수지 조성물에, 활물질을 첨가하여 합재 슬러리를 제작하는 것, 및 상기 합재 슬러리를 도공하여 전극막을 제작하는 것을 포함하는, 전극막의 제조방법.

청구항 12

양극, 음극, 및 전해질을 포함하는 이차전지의 제조방법으로서,

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 이차전지 전극용 수지 조성물에, 활물질을 첨가하여 합재 슬러리를 제작하는 것, 및

상기 양극 및 상기 음극 중 적어도 일방을, 상기 합재 슬러리를 집전체에 도공하여 전극막을 형성해서 제작하는 것을 포함하는, 이차전지의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 이차전지 전극용 수지 조성물, 이차전지 전극용 합재 슬러리의 제조방법, 전극막의 제조방법, 및 이차전지의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전기자동차의 보급이나 휴대기기의 소형경량화 및 고성능화에 수반하여, 높은 에너지밀도를 갖는 이차전지, 나아가, 그 이차전지의 고용량화가 요구되고 있다. 이러한 배경하에서 고에너지밀도, 고전압이라는 특징으로부터 비수계 전해액을 이용하는 비수전해질 이차전지, 특히, 리튬이온 이차전지가 많은 기기에 사용되게 되고 있다.

[0003] 이차전지의 전극은, 양극활물질 또는 음극활물질, 도전재, 바인더 수지 등을 포함하는 합재 슬러리를 집전체에 도공하여 제작된다. 분산매에 도전재를 분산시킨 도전재 분산액을 준비해 두고, 도전재 분산액에 활물질 및 바인더 수지를 첨가하여 합재 슬러리를 제작함으로써, 전극막에 있어서 도전재가 균일하게 분산되어 포함되고, 전극막의 도전성을 개선할 수 있다. 도전재 분산액은 각종 합재 슬러리에 공통적으로 사용가능한데, 합재 슬러리는 전지 또는 전극의 사양에 따라 활물질의 종류, 각 성분의 배합비율 등이 조정되어 제작된다. 그 때문에, 활물질을 첨가하기 전에 도전재 분산액을 보관하는 동안에도 분산성 및 유동성이 유지되면 좋다. 나아가, 도전재 분산액에 바인더 수지가 첨가된 수지 조성물의 상태로 보관할 수 있으면, 합재 슬러리를 제작하는 작업을 간소화할 수 있다.

[0004] 도전재로는, 카본블랙, 풀러렌, 그래핀(그래핀), 미세 탄소재료 등이 사용되고 있다. 특히, 미세 탄소섬유의 1종인 카본나노튜브가 많이 사용되고 있다. 예를 들어, 양극에 카본나노튜브를 첨가함으로써, 전극막의 도전성을 개선하여 전극저항을 저감할 수 있다. 또한, 음극에 카본나노튜브를 첨가함으로써, 전극저항을 저감하거나, 전지의 부하저항을 개선하거나, 전극의 강도를 높이거나, 전극의 팽창수축성을 높임으로써, 리튬 이차전지의 사이클수명을 향상시킬 수 있다. 그 중에서도, 외경 수nm~수10nm의 다층 카본나노튜브는 비교적 저가이며, 실용화가 진행되고 있다. 평균외경이 작고 섬유길이가 큰 카본나노튜브를 이용하면, 소량으로도 효율적으로 도전네트워크를 형성할 수 있고, 이차전지의 고용량화를 도모할 수 있다. 한편, 이들 특징을 갖는 카본나노튜브는 응집력이 강하여, 카본나노튜브 분산액의 분산성을 보다 한층 높이는 것이 어려워진다.

[0005] 특허문헌 1에는, 번들형 카본나노튜브를 포함하는 도전재와, 수소화한 니트릴부타디엔계 고무 등의 분산제와, 분산매를 포함하고, 레오미터 측정시, 주파수 1Hz에 있어서의 위상각이 3° 내지 18° 인 도전재 분산액이 개시되어 있다. 특허문헌 1에서는, 카본나노튜브를 포함하는 도전재 분산액에 활물질 및 바인더를 첨가한 조성물은, 점도 및 탄성이 저하되고, 코팅시에 경시변화가 빠르고, 전극활물질층의 형성에 있어서 크랙을 야기하는 점에서, 도전재 분산액의 위상각을 18° 이하로 제어하여 고체와 같은 특성을 구비하도록 하고, 제작되는 전극활물질층의 크랙의 발생을 방지하고 있다. 특허문헌 2에는, 번들형 카본나노튜브를 포함하는 도전재와, 수소화니트릴고무를 포함하는 분산제와, 분산매를 포함하고, 레오미터 측정시, 주파수 1Hz에 있어서의 복소탄성률(G*|@1Hz)이 20Pa 내지 500Pa인 도전재 분산액이 개시되어 있다. 특허문헌 2에 따르면, 선상의 카본나노튜브는, 입도분석에 있어서의 측정각도에 따라 입도가 상이하기 때문에 분산성의 평가가 어려운

점에서, 도전재 분산액의 복소탄성률에 의해 도전재 분산액의 분산성 및 점도특성을 제어하려고 하고 있다. 특허문헌 2의 실시예의 평가로부터는, 도전재 분산액의 분산상태가 양호할수록 탄성률의 척도인 복소탄성률의 값이 저하되는 것이 확인되어 있다.

[0006] 특허문헌 3에는, 아세틸렌블랙 등의 도전재와 제1 바인더를 혼합하여 도전재 페이스트1을 얻고, 도전재 페이스트1에 제2 바인더를 첨가하여 도전재 페이스트2를 얻고, 도전재 페이스트2에 양극활물질을 혼합하여 이차전지 양극용 슬러리를 제조하는 방법이 개시되어 있다. 특허문헌 3에 따르면, 제1 바인더가, 공액디엔 단량체단위, 1-올레핀 단량체단위, 및 (메트)아크릴산에스테르 단량체단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 단량체단위를 포함하는 수지를 포함하고, 제2 바인더가 폴리불화비닐리덴 등의 불소계 중합체를 포함하고, 제1 바인더 및 제2 바인더의 순서로 첨가되어 혼합됨으로써, 얻어지는 슬러리 중에 있어서 도전재가 적당히 분산되고, 제작되는 양극합재층에 있어서 도전재 사이에서 양호한 도전네트워크가 형성되고, 이차전지의 사이클특성이 향상되고, 저온에서의 용량열화가 억제된다. 특허문헌 4에는, 아세틸렌블랙 등의 도전재와 바인더와 추가로 폴리불화비닐리덴 등의 불소계 중합체를 포함하고 고형분농도가 5질량% 이상 15질량% 이하인 도전재 페이스트를 조제하고, 도전재 페이스트와 양극활물질을 혼합하여 이차전지 양극용 슬러리를 제조하는 방법이 개시되어 있다. 특허문헌 4에 따르면, 도전재 페이스트의 고형분량이 이 범위임으로써, 제작되는 양극합재층에 있어서 도전재 사이에서 양호한 도전네트워크가 형성되고, 이차전지의 사이클특성이 향상되고, 내부저항이 저감된다.

[0007] 도전재가 미세해질수록 이상적으로는 효율적인 도전네트워크를 형성시킬 수 있는데, 미세한 도전재일수록 비표면적이 커지고, 응집력이 높고, 고농도이며 양호한 수지 조성물을 얻는 것이 어려워진다. 도전재의 농도를 무리하게 높이면, 수지 조성물이 고점도화되어 유동성이 나빠진다. 또한, 미세한 도전재와 바인더 수지가 얽혀 분산불량이 야기되는 경우도 있다. 유동성이 나쁜 수지 조성물에서는, 수지 조성물을 탱크 등으로 수송하거나, 또는 장기간 저장하여 사용하는 경우에, 탱크 등으로부터의 취출이 곤란해진다는 문제가 발생하는 경우가 있다. 한편, 도전재의 농도가 낮은 수지 조성물에서는, 활물질 등의 재료를 배합했을 때의 설계자유도가 낮아지는 것과 같은 문제나, 도전재 고형분당 수송비용이 높아지는 것과 같은 문제가 발생한다. 따라서, 미세한 도전재를 유동성이 높은 상태로, 양호하게 분산시킨 수지 조성물을 얻는 것은 급무이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 일본특허공표 2018-534731호 공보
- (특허문헌 0002) 일본특허공표 2018-533175호 공보
- (특허문헌 0003) 일본특허공개 2015-133302호 공보
- (특허문헌 0004) 일본특허공개 2015-128012호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 특허문헌 1에 개시된 도전재 분산액은 고체와 같은 특성이 비교적 강하고, 특허문헌 2에 개시된 도전재 분산액은 탄성거동이 비교적 강하기 때문에, 모두 유동성이 나쁘고, 탱크에 의한 수송이나 장기의 저장에는 부적합하다는 문제가 있다. 특허문헌 1에서는, 위상각을 제어하여 고체와 같은 특성이 높은 도전재 분산액을 얻고, 이어서 활물질 및 바인더를 첨가하여 조성물을 제작하고 있다. 그러나, 고체와 같은 특성이 높은 도전재 분산액은 점도가 높아지고, 이어서 첨가되는 바인더와의 혼화성이 저하되는 경우가 있다. 특허문헌 2에서는, 복소탄성률로 분산성 및 점도특성을 제어한 도전재 분산액을 얻고, 이어서 활물질 및 바인더를 첨가하여 조성물을 제작하고 있다. 그러나, 도전재 분산액을 복소탄성률로 제어한 것만으로는, 이어서 첨가되는 바인더와의 혼화성이 충분히 얻어지지 않는 경우가 있다. 예를 들어, 카본나노튜브의 섬유길이를 유지하여 미(微)분산시킨 카본나노튜브 분산액에 바인더 수지를 첨가하면, 카본나노튜브가 응집되거나, 바인더 수지가 젤화되거나 하여, 수지 조성물의 분산성 및 유동성이 저하되는 경우가 있다.

[0010] 특허문헌 3 및 4에서는, 도전재로서 아세틸렌블랙이 구체적으로 검토되는데 카본나노튜브에 대하여 충분히 검토되어 있지 않다. 카본나노튜브 등의 섬유질의 탄소재료를, 합제 슬러리의 제조과정에 있어서 분산처리 또는 교

반처리에 의해 섬유가 파단되면, 전극막에 있어서 도전재 사이의 도전네트워크가 저하되는 경우가 있다. 또한, 합재 슬러리에 섬유길이가 긴 카본나노튜브가 포함되는 경우에는, 섬유 및 수지성분이 얽혀 응집하기 쉽고, 섬유끼리가 풀리지 않는 상태로 전극막이 제작되면, 전극막에 있어서 도전재 사이의 도전네트워크가 저하되는 경우가 있다.

[0011] 본 발명자들이, 도전재의 분산상태의 미세한 차이에 대하여 상세히 비교검토한 결과, 섬유상의 카본나노튜브를 도전재로서 이용하는 경우에는, 종래 분산도의 지표로서 종종 이용되어 온 입도분포나 점도에서는, 동일한 측정 값이어도 이차전지에 이용한 경우의 특성이 상이한 경우가 있어, 도전재의 분산상태를 정확하게 파악하고 있지 않은 것을 알 수 있었다. 예를 들어, 입도분포의 경우에는, 섬유상의 비구상 입자를, 구상으로 가정하여 산출하고 있는 점에서, 실태와의 괴리가 발생하기 쉽다. 점도의 경우에는, 일반적으로, 도전재의 분산상태가 양호할수록 저점도가 된다고 일컬어지고 있는데, 도전재가 섬유상이고 얽히기 쉬운 경우에는, 도전재가 분산매 중에서 균일하며 안정적으로 풀린 상태여도, 도전재 자체의 구조점성이 있기 때문에 탄성이 강해진다. 또한, 섬유가 파단되어 있는 경우에는, 해(解)응집과 파단의 2개의 요소에 따라 점도가 변화하는 점에서, 점도만으로 도전재의 상태를 정확하게 나타내는 것은 어렵다. 카본나노튜브의 섬유를 파단시킨 경우, 카본나노튜브끼리의 접촉 저항의 증대에 의해 전극 중의 발달된 도전네트워크 형성이 곤란해지기 때문에, 섬유를 가능한 한 파단시키지 않고, 또한 균일하게 분산시키는 것이 효과적이다. 종래의 기술에서는, 카본나노튜브를 포함하는 수지 조성물의 분산상태의 미세한 컨트롤이 충분히 이루어져 있지 않다.

[0012] 즉, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 도전재인 카본나노튜브의 분산상태를 미세하게 컨트롤하고, 불소 수지를 포함하는 상태로 높은 분산성 및 유동성을 갖는 이차전지 전극용 수지 조성물, 나아가 활물질을 포함하는 상태로 카본나노튜브의 분산성이 좋은 이차전지 전극용 합재 슬러리를 제공하는 것이다. 더욱 상세하게는, 고출력, 고용량, 고수명인 비수전해질 이차전지 및 이것에 이용되는 전극막을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명자들이, 상기 과제를 해결하는 것을 목적으로 하여 예의 검토한 바에 따르면, 카본나노튜브와, 분산제와, 불소 수지와, 분산매를 포함하고, 동적점탄성 측정에 의한 25℃ 및 1Hz에서의 복소탄성률 $X(\text{Pa})$ 와 위상각 $Y(^{\circ})$ 의 곱($X \times Y$)이 30 이상 5,000 이하임으로써, 카본나노튜브 및 불소 수지를 포함하는 상태에 있어서도 유동성이 유지되고, 수지 조성물 중에 있어서 카본나노튜브의 긴 섬유를 파단시키지 않고 적당히 유지한 채로 분산시키고, 이 수지 조성물을 이용하여 전극막을 형성함으로써 전극막 중에 발달된 도전네트워크를 형성시킬 수 있는 것을 발견하였다. 이에 따라, 고출력, 고용량, 고수명인 이차전지를 제공하는 것이 가능해진다.

[0014] 즉, 본 발명은, 이하의 실시형태를 포함한다. 본 발명의 실시형태는 이하로 한정되지 않는다.

[0015] <1> 카본나노튜브와, 분산제와, 불소 수지와, 분산매를 포함하고, 활물질을 포함하지 않고, 동적점탄성 측정에 의한 25℃ 및 1Hz에서의 복소탄성률 $X(\text{Pa})$ 와 위상각 $Y(^{\circ})$ 의 곱($X \times Y$)이 30 이상 5,000 이하인, 이차전지 전극용 수지 조성물.

[0016] <2> 동적점탄성 측정에 의한 25℃ 및 1Hz에서의 복소탄성률이 0.1Pa 이상 300Pa 이하인, <1>에 기재된 이차전지 전극용 수지 조성물.

[0017] <3> 동적점탄성 측정에 의한 25℃ 및 1Hz에서의 위상각이 3° 이상 90° 이하인, <1> 또는 <2>에 기재된 이차전지 전극용 수지 조성물.

[0018] <4> 상기 카본나노튜브의 함유량은, 수지 조성물의 전체량에 대하여, 0.5질량% 이상 15질량% 이하인, <1> 내지 <3> 중 어느 하나에 기재된 이차전지 전극용 수지 조성물.

[0019] <5> 상기 카본나노튜브에 대한 상기 분산제의 질량비가 0.01 이상 2 이하인, <1> 내지 <4> 중 어느 하나에 기재된 이차전지 전극용 수지 조성물.

[0020] <6> 상기 카본나노튜브에 대한 상기 불소 수지의 질량비가 0.1 이상 10 이하인, <1> 내지 <5> 중 어느 하나에 기재된 이차전지 전극용 수지 조성물.

[0021] <7> 상기 카본나노튜브는, 단층 카본나노튜브와 다층 카본나노튜브를 포함하는, <1> 내지 <6> 중 어느 하나에 기재된 이차전지 전극용 수지 조성물.

[0022] <8> 카본블랙을 추가로 포함하는, <1> 내지 <7> 중 어느 하나에 기재된 이차전지 전극용 수지 조성물.

[0023] <9> <1> 내지 <8> 중 어느 하나에 기재된 이차전지 전극용 수지 조성물에, 활물질을 첨가하는 것을 포함하는,

이차전지 전극용 합재 슬러리의 제조방법.

- [0024] <10> 상기 이차전지 전극용 수지 조성물에 활물질을 첨가하기 전, 후, 동시, 또는 이들의 조합에 있어서 카본블랙을 추가로 첨가하는 것을 포함하는, <9>에 기재된 이차전지 전극용 합재 슬러리의 제조방법.
- [0025] <11> <1> 내지 <8> 중 어느 하나에 기재된 이차전지 전극용 수지 조성물에, 활물질을 첨가하여 합재 슬러리를 제작하는 것, 및 상기 합재 슬러리를 도공하여 전극막을 제작하는 것을 포함하는, 전극막의 제조방법.
- [0026] <12> 양극, 음극, 및 전해질을 포함하는 이차전지의 제조방법으로서, <1> 내지 <8> 중 어느 하나에 기재된 이차전지 전극용 수지 조성물에, 활물질을 첨가하여 합재 슬러리를 제작하는 것, 및 상기 양극 및 상기 음극 중 적어도 일방을, 상기 합재 슬러리를 집전체에 도공하여 전극막을 형성해서 제작하는 것을 포함하는, 이차전지의 제조방법.

발명의 효과

- [0027] 본 발명의 실시형태에 따르면, 높은 유동성 및 분산성을 갖는 이차전지 전극용 수지 조성물을 제공하는 것이 가능하다. 본 발명의 다른 실시형태에 따르면, 카본나노튜브의 분산성이 좋은 이차전지 전극용 합재 슬러리를 제공하는 것이 가능하다. 본 발명의 또 다른 실시형태에 따르면, 고출력, 고용량, 고수명인 비수전해질 이차전지 및 이것에 이용되는 전극막을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 이하, 본 발명의 실시형태인 이차전지 전극용 수지 조성물, 이차전지 전극용 합재 슬러리의 제조방법, 전극막의 제조방법, 및 이차전지의 제조방법에 대하여 상세히 설명한다. 본 발명은, 이하의 실시형태로 한정되는 것은 아니고, 본 발명에는 요지를 변경하지 않는 범위에 있어서 실시되는 실시형태도 포함된다.
- [0029] 본 명세서에 있어서, 카본나노튜브를 「CNT」로 표기하는 경우가 있다. 수소화니트릴고무를 「H-NBR」, N-메틸-2-피롤리돈을 「NMP」로 표기하는 경우가 있다. 한편, 본 명세서에서는, 카본나노튜브 분산액을 간단히 「CNT 분산액」 또는 「분산액」이라고 하는 경우가 있고, 이차전지 전극용 수지 조성물을 간단히 「수지 조성물」이라고 하는 경우가 있다.

[0030] <카본나노튜브>

- [0031] 이차전지 전극용 수지 조성물은, 카본나노튜브와, 분산제와, 불소 수지와, 분산매를 포함하고, 추가로 임의성분이 포함될 수도 있다. 카본나노튜브(CNT)는, 도전체로서 기능한다. 수지 조성물에는, 카본나노튜브 이외의 도전체가 포함될 수도 있다. 기타 도전체로는, 예를 들어, 카본블랙, 풀러렌, 그래핀, 다층 그래핀, 그래파이트 등의 탄소재료 등을 들 수 있다. CNT 이외의 도전체를 이용하는 경우, 분산제의 흡착성능의 관점에서, 카본블랙이 바람직하고, 예를 들어 아세틸렌블랙, 피니스블랙, 중공 카본블랙, 케첸블랙 등의 카본블랙을 들 수 있다. 이들 카본블랙은, 중성, 산성, 염기성 중 어느 것이어도 되고, 산화처리된 카본블랙이나, 흑연화처리된 카본블랙을 사용할 수도 있다. 기타 도전체는, 1종 또는 2종 이상 병용하여 이용할 수도 있다.

- [0032] 수지 조성물에 첨가하기 위한 CNT는 이하의 물성을 구비하는 것이 바람직하다. CNT는, 평면적인 그래파이트를 원통상으로 감은 형상이며, 단층 CNT, 다층 CNT를 포함하고, 이들이 혼재할 수도 있다. 단층 CNT는 1층의 그래파이트가 감긴 구조를 갖는다. 다층 CNT는, 2 또는 3 이상의 층의 그래파이트가 감긴 구조를 갖는다. 또한, CNT의 측벽은 그래파이트구조가 아니어도 된다. 또한, 예를 들어, 아몰퍼스구조를 갖는 측벽을 구비하는 CNT도 본 명세서에서는 CNT이다.

- [0033] CNT의 형상은 한정되지 않는다. 이러한 형상으로는, 침상, 원통튜브상, 어골상(피쉬본 또는 컵 적층형), 트럼프(トランプ)상(플레이틀릿) 및 코일상을 포함하는 다양한 형상을 들 수 있다. 그 중에서도, CNT의 형상은, 침상, 또는, 원통튜브상인 것이 바람직하다. CNT는, 단독의 형상, 또는 2종 이상의 형상의 조합일 수도 있다.

- [0034] CNT의 형태는, 예를 들어, 그래파이트위스커, 필라멘터스카본, 그래파이트파이버, 극세탄소튜브, 카본튜브, 카본피브릴, 카본마이크로튜브 및 카본나노파이버 등을 들 수 있다. 카본나노튜브는, 이들의 단독의 형태 또는 2종 이상을 조합한 형태를 갖고 있을 수도 있다.

- [0035] CNT의 평균외경은 1nm 이상인 것이 바람직하고, 3nm 이상인 것이 보다 바람직하다. 또한, 30nm 이하인 것이 바람직하고, 20nm 이하인 것이 보다 바람직하고, 15nm 이하인 것이 더욱 바람직하다. 한편, CNT의 평균외경은, 우선 투과형 전자현미경에 의해, CNT를 관측함과 함께 촬상하고, 관측사진에 있어서, 임의의 300개의 CNT를 선

택하여, 각각의 외경을 계측함으로써 산출할 수 있다.

- [0036] 수지 조성물은, 평균외경이 상이한 2종 이상의 CNT를 따로따로 준비하고, 분산매에 첨가하여 준비할 수도 있다. CNT로서, 평균외경이 상이한 2종 이상의 CNT를 사용하는 경우, 제1 CNT의 평균외경은 1nm 이상, 5nm 미만인 것이 바람직하다. 제2 CNT의 평균외경은 3nm 이상, 30nm 이하인 것이 바람직하고, 5nm 이상, 30nm 이하인 것이 보다 바람직하고, 20nm 이하인 것이 더욱 바람직하다. CNT로서, 평균외경이 상이한 2종 이상의 CNT를 사용하는 경우, 제1 CNT와 제2 CNT의 질량비율은 1:1~1:100인 것이 바람직하고, 1:3~1:100인 것이 보다 바람직하고, 1:10~1:100인 것이 더욱 바람직하고, 1:10~1:50인 것이 한층 바람직하다.
- [0037] 여기서, 제1 CNT로서 단층 카본나노튜브, 제2 CNT로서 다층 카본나노튜브를 사용하는 경우, 단층 카본나노튜브의 평균외경은, 1nm 이상 3nm 이하인 것이 바람직하고, 1.3nm 이상 2.5nm 이하인 것이 보다 바람직하고, 1.5nm 이상 2.0nm 이하인 것이 더욱 바람직하다. 다층 카본나노튜브의 평균외경은, 3nm 초과 30nm 이하인 것이 바람직하고, 3nm 이상 20nm 이하인 것이 보다 바람직하고, 5nm 이상 15nm 이하인 것이 더욱 바람직하다. 수지 조성물에 있어서, 카본나노튜브로서 단층 카본나노튜브와 다층 카본나노튜브의 조합이 포함될 수도 있다. 이 경우는, 단층 카본나노튜브와 다층 카본나노튜브의 질량비율은, 1:1~1:100인 것이 바람직하고, 1:2~1:50인 것이 보다 바람직하고, 1:3~1:10인 것이 더욱 바람직하다. 단층 카본나노튜브와 다층 카본나노튜브에서는, 외경 및 섬유길이가 상이하기 때문에, 양호한 도전네트워크 형성이나 분산안정화의 상태가 상이하다. 단층 카본나노튜브와 다층 카본나노튜브의 질량비율을 상기 범위로 함으로써, 카본나노튜브끼리의 서로 얽힘을 억제하여, 유동성이 우수한 분산액이 얻어진다.
- [0038] CNT의 평균섬유길이는 0.5 μm 이상인 것이 바람직하고, 0.8 μm 이상인 것이 보다 바람직하고, 1.0 μm 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 20 μm 이하인 것이 바람직하고, 10 μm 이하인 것이 보다 바람직하다. 한편, CNT의 평균섬유길이는, 우선 주사형 전자현미경에 의해, CNT를 관측함과 함께 촬상하고, 관측사진에 있어서, 임의의 300개의 CNT를 선택하여, 각각의 섬유길이를 계측함으로써 산출할 수 있다.
- [0039] CNT의 섬유길이를, 외경으로 나눈 값이 에스펙트비이다. 평균섬유길이와 평균외경의 값을 이용하여, 대표적인 에스펙트비를 구할 수 있다. 에스펙트비가 높은 도전재일수록, 전극을 형성했을 때에 높은 도전성을 얻을 수 있다. CNT의 에스펙트비는, 30 이상인 것이 바람직하고, 50 이상인 것이 보다 바람직하고, 80 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 10,000 이하인 것이 바람직하고, 3,000 이하인 것이 보다 바람직하고, 1,000 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0040] CNT의 비표면적은 100m²/g 이상인 것이 바람직하고, 150m²/g 이상인 것이 보다 바람직하고, 200m²/g 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 1200m²/g 이하인 것이 바람직하고, 1000m²/g 이하인 것이 보다 바람직하다. CNT의 비표면적은 질소흡착 측정에 의한 BET법으로 산출한다. CNT의 평균외경, 평균섬유길이, 에스펙트비, 및 비표면적이 상기 범위 내이면, 전극 중에서 발달된 도전패스를 형성하기 쉬워진다.
- [0041] CNT의 탄소순도는 CNT 중의 탄소원자의 함유율(질량%)로 표시된다. 탄소순도는 CNT 100질량%에 대하여, 80질량% 이상인 것이 바람직하고, 90질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 95질량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 98질량% 이상인 것이 특히 바람직하다. 탄소순도를 상기 범위로 함으로써, 금속촉매 등의 불순물에 의해 덴드라이트가 형성되어 쇼트가 일어나는 등의 문제를 방지할 수 있다.
- [0042] 금속촉매 등의 불순물을 제거 또는 저감하여, 탄소순도를 높이는 목적으로, 고순도화처리를 행한 CNT를 이용할 수도 있다. 고순도화처리의 방법은 특별히 한정되지 않고, 공지된 방법을 이용할 수 있다. 예를 들어, 불활성 분위기하, 고온(예를 들어 3000℃)에서 처리함으로써, 불순물을 증발시키는 방법을 이용할 수도 있다. 이 방법에서는, 폭발 등의 위험성이 비교적 적은 조건으로 처리할 수 있는 점에서 바람직하다. 또한, 불활성 가스에 할로젠을 포함하는 가스(염소가스, 불소가스, 사염화탄소가스, 사불화탄소가스 등)를 혼입시켜 열처리하고, 할로젠화한 불순물을 증발시키는 방법을 이용할 수도 있다. 할로젠화에 의해 불순물의 비점이 저하되는 점에서, 할로젠화하지 않는 경우와 비교하여 보다 낮은 온도(예를 들어 1600℃)에서 제거할 수 있고, CNT의 결정성, 밀도, 도전성 등의 물성을 변화시키지 않고 탄소순도를 높일 수 있는 점에서 바람직하다. 나아가, CNT를 고밀도화하고 나서 열처리하면, CNT의 비산을 억제하면서, 처리량이 늘어 효율적으로 순화할 수 있다. 또한, 산성 또는 염기성의 용액 중에 CNT를 함침시키고, 불순물을 용해제거하는 방법을 이용할 수도 있다. 산성 또는 염기성의 용액으로 처리하면, CNT의 표면 또는 말단에 관능기가 도입되는 경우가 있고, 관능기가 소량이면 분산성을 향상하기 쉬워진다. 또한, 관능기가 다량이면, 도전성이 저하되기 쉬워지는 경우가 있다.
- [0043] CNT를 비드밀 등의 미디어와의 충돌에 의한 분산기로 분산하는 경우나, 장시간에 걸쳐 반복해서 분산기를 통과

시키는 처리를 행하는 경우, CNT가 파손되어 단편상의 탄소질이 생기는 경우가 있다. 단편상의 탄소질이 생기면, 수지 조성물의 점도는 저하되고, 수지 조성물을 도공건조시켜 얻은 도막의 광택은 높아지는 점에서, 이들 평가결과만으로 판단하면 분산상태가 양호한 것처럼 생각된다. 그러나, 단편상의 탄소질은 접촉저항이 높고, 도전네트워크 형성이 어렵기 때문에, 이러한 분산처리를 거쳐 제작되는 수지 조성물은, 전극의 저항을 악화시키는 경우가 있다. 단편상의 탄소질이 생긴 정도는, 분산액을 희석하고, 표면이 평활하고 분산매와 친화성이 좋은 기재에 적하하여 건조한 시료를, 주사형 전자현미경으로 관찰하는 등의 방법으로 확인할 수 있다. 0.1 μ m 이하의 탄소질이 생기지 않도록 분산조건이나 분산액의 배합을 조정하면, 도전성이 높은 전극을 얻을 수 있다.

[0044] 카본나노튜브는, 표면처리를 행한 카본나노튜브여도 된다. 카본나노튜브는, 카르복시기로 대표되는 관능기가 부여된 카본나노튜브 유도체일 수도 있다. 또한, 유기 화합물, 금속원자, 또는 플러렌으로 대표되는 물질을 내포시킨 카본나노튜브도 이용할 수 있다.

[0045] 카본나노튜브는 어떠한 방법으로 제조한 카본나노튜브여도 상관없다. 카본나노튜브는 일반적으로 레이저 어블레이션법, 아크방전법, 열CVD법, 플라즈마CVD법 및 연소법으로 제조할 수 있는데, 이들로 한정되지 않는다. 예를 들어, 산소농도가 1체적% 이하인 분위기 중, 500~1000 $^{\circ}$ C에서, 탄소원을 촉매와 접촉반응시킴으로써 카본나노튜브를 제조할 수 있다. 탄소원은 탄화수소 및 알코올 중 적어도 어느 일방이어도 된다.

[0046] 카본나노튜브의 탄소원이 되는 원료가스는, 종래 공지인 임의의 것을 사용할 수 있다. 예를 들어, 탄소를 포함하는 원료가스로서 메탄, 에틸렌, 프로판, 부탄 및 아세틸렌으로 대표되는 탄화수소, 일산화탄소, 그리고 알코올을 이용할 수 있는데, 이들로 한정되지 않는다. 특히 사용 용이함의 관점에서, 탄화수소 및 알코올 중 적어도 어느 일방을 원료가스로서 이용하는 것이 바람직하다.

[0047] <분산제>

[0048] 수지 조성물은 분산제를 포함한다. 분산제는, 수지 조성물 중에서 CNT를 분산안정화할 수 있는 것이 바람직하다. 분산제는, 수지형 분산제 및 계면활성제 중 어느 것이나 사용할 수 있는데, CNT에 대한 흡착력이 강하고 양호한 분산안정성이 얻어지는 점에서, 수지형 분산제가 바람직하다. 카본나노튜브의 분산에 요구되는 특성에 따라 적당히 호적한 종류의 분산제를, 호적한 배합량으로 사용할 수 있다.

[0049] 수지형 분산제로는, (메트)아크릴계 폴리머, 에틸렌성 불포화 탄화수소유래의 폴리머, 셀룰로오스계 유도체, 이들의 코폴리머 등을 사용할 수 있다.

[0050] 에틸렌성 불포화 탄화수소유래의 폴리머로는, 폴리비닐알코올계 수지, 폴리비닐피롤리돈계 수지, 폴리아크릴로니트릴계 수지, 니트릴고무류 등을 들 수 있다. 폴리비닐알코올계 수지로는, 폴리비닐알코올, 수산기 이외의 관능기(예를 들어, 아세틸기, 설포기, 카르복시기, 카르보닐기, 아미노기)를 갖는 변성 폴리비닐알코올, 각종 염에 의해 변성된 폴리비닐알코올, 기타 음이온 또는 양이온 변성된 폴리비닐알코올, 알데히드류에 의해 아세탈 변성(아세토아세탈 변성 또는 부티랄 변성 등)된 폴리비닐아세탈(폴리비닐아세토아세탈, 폴리비닐부티랄 등) 등을 들 수 있다. 폴리아크릴로니트릴계 수지로는, 폴리아크릴로니트릴의 호모폴리머, 폴리아크릴로니트릴의 코폴리머, 이들의 변성체 등일 수 있고, 하이드록실기, 카르복시기, 1급 아미노기, 2급 아미노기, 및 메르캅토기 등의 활성수소기, 염기성기, (메트)아크릴산알킬에스테르 또는 α -올레핀 등에서 유래하여 도입되는 알킬기 등으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 갖는 폴리아크릴로니트릴계 수지 등이 바람직하고, 예를 들어 일본특허공개 2020-163362호 공보에 기재된 아크릴로니트릴 공중합체를 이용할 수 있다. 폴리아크릴로니트릴계 수지로는, 폴리아크릴로니트릴의 호모폴리머, 폴리아크릴로니트릴의 코폴리머, 이들의 변성체 등일 수 있고, 하이드록실기, 카르복시기, 1급 아미노기, 2급 아미노기, 및 메르캅토기 등의 활성수소기, 염기성기, (메트)아크릴산알킬에스테르 등에서 유래하여 도입되는 알킬기 등으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 갖는 폴리아크릴로니트릴계 수지 등이 바람직하고, 예를 들어 일본특허공개 2020-163362호 공보에 기재된 아크릴로니트릴 공중합체를 이용할 수 있다. 니트릴고무류로는, 아크릴로니트릴부타디엔고무, 수소첨가 아크릴로니트릴부타디엔고무 등을 들 수 있다. 셀룰로오스계 유도체로는, 셀룰로오스아세테이트, 셀룰로오스아세테이트부티레이트, 셀룰로오스부티레이트, 시아노에틸셀룰로오스, 에틸하이드록시에틸셀룰로오스, 니트로셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 하이드록시에틸셀룰로오스, 하이드록시프로필셀룰로오스, 하이드록시프로필메틸셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스 등, 또는 이들의 코폴리머 등을 들 수 있다. 또한, 국제공개 2008/108360호 pamphlet, 일본특허공개 2018-192379호 공보, 일본특허공개 2019-087304호 공보, 일본특허 6524479호 공보, 일본특허공개 2009-026744호 공보에 기재된 분산제를 이용할 수 있는데, 이들로 한정되는 것은 아니다. 특히 메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 폴리비닐알코올, 폴리비닐부티랄, 폴리비닐피롤리돈, 폴리아크릴로니트릴의 호모폴리머, 폴리아크릴로니트릴의 코폴리머, 수소첨가 아크릴로니트릴부타디엔고무가 바람

직하다. 이들 폴리머의 일부에 다른 치환기를 도입한 폴리머, 변성시킨 폴리머 등을 이용할 수도 있다. 수지형 분산제의 중량평균 분자량은, 피분산물과 분산매의 친화성 밸런스의 관점 및, 전해액에 대한 내성의 관점에서, 500,000 이하인 것이 바람직하고, 300,000 이하인 것이 보다 바람직하고, 3,000 이상인 것이 바람직하고, 5,000 이상인 것이 보다 바람직하다. 수지형 분산제는 1종 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수도 있다.

[0051] 시판되는 폴리비닐알코올계 수지로는, 예를 들어, 쿠라레포발(쿠라레제 폴리비닐알코올 수지), 고세놀, 고세넥스(일본합성화학공업계 폴리비닐알코올 수지), 덴카포발(덴카사제 폴리비닐알코올 수지), J-포발(니혼사쿠비·포발사제 폴리비닐알코올 수지) 등의 상품명으로, 다양한 그레이드를 입수할 수 있다. 또한, 각종 관능기를 갖는 변성 폴리비닐알코올도 마찬가지로 입수할 수 있다. 또한, 공지의 합성방법으로 합성한 것을 이용할 수도 있다. 시판되는 폴리비닐피롤리돈계 수지로는, 구체적으로는, 루비텍(Luvitec) K17(K값: 15.0~19.0, 저분자량), K30(K값 27.0~33.0), K80(K값 74.0~82.0), K85(K값 84.0~88.0), K90(K값 88.0~92.0), K90HM(K값 92.0~96.0, 고분자량)(BASF제팬제), K15, K30, K90, K120(ISP제), 폴리비닐피롤리돈 K30(K값 27.0~33.0), K85(K값 84.0~88.0), K90(K값 88.0~96.0)(일본축매제), PVP K12(K값 10~14), K15(K값 13~19), K30(K26-K35), K60(K값 50~62), K90(K값 88~100), K120(K값 114~130)(DSP고케이푸드&케미컬제) 등을 들 수 있다. 폴리비닐피롤리돈은, 점도상승 방지의 관점에서, K값이 150 이하인 것이 바람직하고, K값이 100 이하인 것이 보다 바람직하고, K값이 85 이하인 것이 더욱 바람직하다. 시판되는 니트릴고무류로는, 테르반(Therban)(아란세오제 수소화니트릴고무), 베이모드(Baymod)(아란세오제 니트릴고무), Zetpole(일본제온제 수소화니트릴고무), Nipole NBR(일본제온제 니트릴고무) 등의 상품명으로, 니트릴비율, 수소화율, 및 분자량 등이 상이한 여러 가지 그레이드를 입수할 수 있다. 또한, 공지의 합성방법으로 합성한 것을 이용할 수도 있다.

[0052] 상기한 수지형 분산제를 대신하여 또는 더하여 계면활성제를 이용할 수도 있다. 계면활성제는 음이온성, 양이온성, 양성(兩性)의 이온성 계면활성제와, 비이온성 계면활성제로 분류된다.

[0053] 수지형 분산제로서, 적어도 지방족 탄화수소 구조단위, 및 니트릴기 함유 구조단위를 포함하는 중합체를 이용할 수도 있다. 중합체의 지방족 탄화수소 구조단위는, 알킬렌 구조단위를 포함할 수도 있다. 이 중합체는 수소첨가되어 있을 수도 있다.

[0054] 지방족 탄화수소 구조단위는, 지방족 탄화수소 구조를 포함하는 구조단위이며, 바람직하게는 지방족 탄화수소 구조만으로 이루어지는 구조단위이다. 지방족 탄화수소 구조는, 포화지방족 탄화수소 구조를 적어도 포함하고, 불포화지방족 탄화수소 구조를 추가로 포함할 수도 있다. 지방족 탄화수소 구조는, 직쇄상 지방족 탄화수소 구조를 적어도 포함하는 것이 바람직하고, 분지상 지방족 탄화수소 구조를 추가로 포함할 수도 있다.

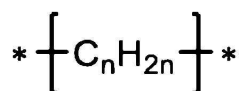
[0055] 지방족 탄화수소 구조단위의 예로서, 알킬렌 구조단위, 알케닐렌 구조단위, 알킬 구조단위, 알칸트리일 구조단위, 알칸테트라일 구조단위 등을 들 수 있다. 알칸트리일 구조단위, 알칸테트라일 구조단위 등의 분지점을 포함하는 구조단위는, 후술하는 분지상 알킬렌 구조를 포함하는 구조단위 및 분지상 알킬 구조를 포함하는 구조단위와는 상이한 구조단위이다. 지방족 탄화수소 구조단위는, 적어도 알킬렌 구조단위를 포함하는 것이 바람직하다.

[0056] 알킬렌 구조단위는, 알킬렌 구조를 포함하는 구조단위이며, 바람직하게는 알킬렌 구조만으로 이루어지는 구조단위이다. 알킬렌 구조는, 직쇄상 알킬렌 구조 또는 분지상 알킬렌 구조인 것이 바람직하다.

[0057] 알킬렌 구조단위는, 하기 일반식(1A)로 표시되는 구조단위를 포함하는 것이 바람직하다.

[0058] 일반식(1A)

[0059] [화학식 1]



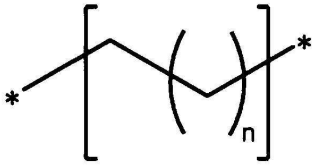
[0060]

[0061] 일반식(1A) 중, n은, 1 이상의 정수를 나타낸다. n은, 2 이상의 정수인 것이 바람직하고, 3 이상의 정수인 것이 보다 바람직하고, 4 이상의 정수인 것이 특히 바람직하다. n은, 6 이하의 정수인 것이 바람직하고, 5 이하의 정수인 것이 보다 바람직하다. 특히, n은, 4인 것이 바람직하다. 본 명세서에 있어서 「*」는, 다른 구조와의 결합부를 나타낸다.

[0062] 알킬렌 구조단위는, 하기 일반식(1B)로 표시되는 구조단위를 포함하는 것이 바람직하다.

[0063] 일반식(1B)

[0064] [화학식 2]



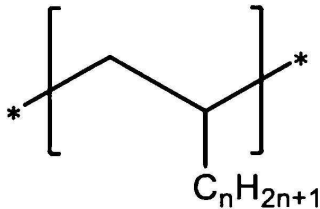
[0065]

[0066] 일반식(1B) 중, n은, 1 이상의 정수를 나타낸다. n은, 2 이상의 정수인 것이 바람직하고, 3 이상의 정수인 것이 보다 바람직하다. n은, 5 이하의 정수인 것이 바람직하고, 4 이하의 정수인 것이 보다 바람직하다. 특히, n은, 3인 것이 바람직하다.

[0067] 알킬렌 구조단위는, 하기 일반식(1C)로 표시되는 구조단위를 포함하는 것이 바람직하다.

[0068] 일반식(1C)

[0069] [화학식 3]



[0070]

[0071] 일반식(1C) 중, n은, 1 이상의 정수를 나타낸다. n은, 4 이하의 정수인 것이 바람직하고, 3 이하의 정수인 것이 보다 바람직하고, 2 이하의 정수인 것이 더욱 바람직하다. 특히, n은, 2인 것이 바람직하다.

[0072] 중합체에의 알킬렌 구조단위의 도입방법은, 특별히 한정은 되지 않는데, 예를 들어 이하의 (1a) 또는 (1b)의 방법을 들 수 있다.

[0073] (1a)의 방법에서는, 공액디엔 단량체를 함유하는 단량체 조성물을 이용하여 중합반응에 의해 중합체를 조제한다. 조제한 중합체는, 공액디엔 단량체에서 유래하는 단량체단위를 포함한다. 본 명세서에 있어서, 「공액디엔 단량체에서 유래하는 단량체단위」를 「공액디엔 단량체단위」라고 하는 경우가 있고, 다른 단량체에서 유래하는 단량체단위에 대해서도 마찬가지로 생략하는 경우가 있다. 이어서, 공액디엔 단량체단위에 수소첨가함으로써, 공액디엔 단량체단위의 적어도 일부를 알킬렌 구조단위로 변환한다. 본 명세서에서는, 「수소첨가」를 「수소화」라고 하는 경우가 있다. 최종적으로 얻어지는 중합체는, 공액디엔 단량체단위를 수소화한 단위를 알킬렌 구조단위로서 포함한다.

[0074] 한편, 공액디엔 단량체단위는, 탄소-탄소 이중결합을 1개 갖는 단량체단위를 적어도 포함한다. 예를 들어, 공액디엔 단량체단위인 1,3-부타디엔 단량체단위는, cis-1,4 구조를 갖는 단량체단위, trans-1,4 구조를 갖는 단량체단위, 및 1,2 구조를 갖는 단량체단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 단량체단위를 포함하고, 2종 이상의 단량체단위를 포함하고 있을 수도 있다. 또한, 공액디엔 단량체단위는, 탄소-탄소 이중결합을 갖지 않는 단량체단위로서, 분지점을 포함하는 단량체단위를 추가로 포함하고 있을 수도 있다. 본 명세서에 있어서, 「분지점」이란 분지 폴리머에 있어서의 분지점을 말하고, 공액디엔 단량체단위가 분지점을 포함하는 단량체단위를 포함하는 경우, 상기 조제한 중합체는 분지 폴리머이다.

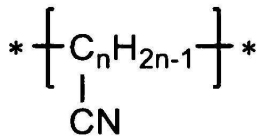
[0075] (1b)의 방법에서는, α-올레핀 단량체를 포함하는 단량체 조성물을 이용하여 중합반응에 의해 중합체를 조제한다. 조제한 중합체는, α-올레핀 단량체단위를 포함한다. 최종적으로 얻어지는 중합체는, α-올레핀 단량체단위를 알킬렌 구조단위로서 포함한다.

[0076] 이들 중에서도, 중합체의 제조가 용이한 점에서 (1a)의 방법이 바람직하다. 공액디엔 단량체의 탄소수는, 4 이상이며, 바람직하게는 4 이상 6 이하이다. 공액디엔 단량체로는, 예를 들어, 1,3-부타디엔, 이소프렌, 2,3-디

메틸-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔 등의 공액디엔 화합물을 들 수 있다. 그 중에서도, 1,3-부타디엔이 바람직하다. 알킬렌 구조단위는, 공액디엔 단량체단위를 수소화하여 얻어지는 구조단위(수소화 공액디엔 단량체단위)를 포함하는 것이 바람직하고, 1,3-부타디엔 단량체단위를 수소화하여 얻어지는 구조단위(수소화1,3-부타디엔 단량체단위)를 포함하는 것이 보다 바람직하다. 공액디엔 단량체는, 1종을 단독으로, 또는, 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

- [0077] 수소화는, 공액디엔 단량체단위를 선택적으로 수소화할 수 있는 방법인 것이 바람직하다. 수소화의 방법으로서, 예를 들어, 유층 수소첨가법 또는 수층 수소첨가법 등의 공지의 방법을 들 수 있다.
- [0078] 수소화는, 통상의 방법에 의해 행할 수 있다. 수소화는, 예를 들어, 공액디엔 단량체단위를 갖는 중합체를, 적절한 용매에 용해시킨 상태에 있어서, 수소화촉매의 존재하에서 수소가스처리함으로써 행할 수 있다. 수소화촉매로는, 철, 니켈, 팔라듐, 백금, 구리 등을 들 수 있다.
- [0079] (1b)의 방법에 있어서, α -올레핀 단량체의 탄소수는, 2 이상이고, 바람직하게는 3 이상이고, 보다 바람직하게는 4 이상이다. α -올레핀 단량체의 탄소수는, 6 이하인 것이 바람직하고, 5 이하인 것이 보다 바람직하다. α -올레핀 단량체로는, 예를 들어, 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센 등의 α -올레핀 화합물을 들 수 있다. α -올레핀 단량체는, 1종을 단독으로, 또는, 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.
- [0080] 알킬렌 구조단위는, 직쇄상 알킬렌 구조를 포함하는 구조단위, 및, 분지상 알킬렌 구조를 포함하는 구조단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것이 바람직하고, 직쇄상 알킬렌 구조만으로 이루어지는 구조단위, 및, 분지상 알킬렌 구조만으로 이루어지는 구조단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것이 보다 바람직하고, 상기 식(1B)로 표시되는 구조단위, 및, 상기 식(1C)로 표시되는 구조단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0081] 알킬렌 구조단위는, 직쇄상 알킬렌 구조를 포함하는 구조단위와, 분지상 알킬렌 구조를 포함하는 구조단위를 포함할 수도 있다. 알킬렌 구조단위가, 직쇄상 알킬렌 구조를 포함하는 구조단위와, 분지상 알킬렌 구조를 포함하는 구조단위를 포함하는 경우, 분지상 알킬렌 구조의 함유량은, 알킬렌 구조단위의 질량을 기준으로 하여(즉, 알킬렌 구조단위의 질량을 100질량%로 한 경우에), 70질량% 이하인 것이 바람직하고, 65질량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 특히, 20질량% 이하인 것이 바람직하고, 18질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 15질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 중합체가, 직쇄상 알킬렌 구조를 포함하는 구조단위와, 분지상 알킬렌 구조를 포함하는 구조단위를 포함하는 경우, 분지상 알킬렌 구조의 함유량은, 알킬렌 구조단위의 질량을 기준으로 하여(즉, 알킬렌 구조단위의 질량을 100질량%로 한 경우에), 예를 들어, 1질량% 이상이고, 5질량% 이상일 수도 있고, 나아가 10질량% 이상일 수도 있다.
- [0082] 지방족 탄화수소 구조단위에 있어서, 알킬렌 구조단위의 함유량은, 지방족 탄화수소 구조단위의 합계의 질량을 기준으로 하여(즉, 지방족 탄화수소 구조단위의 질량을 100질량%로 한 경우에), 60질량% 이상인 것이 바람직하고, 70질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 80질량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 90질량% 이상인 것이 특히 바람직하다. 알킬렌 구조단위의 함유량은, 지방족 탄화수소 구조단위의 합계의 질량을 기준으로 하여(즉, 지방족 탄화수소 구조단위의 질량을 100질량%로 한 경우에), 예를 들어, 100질량% 미만이고, 99.5질량% 이하, 99질량% 이하, 또는 98질량% 이하일 수도 있다. 알킬렌 구조단위의 함유량은, 100질량%일 수도 있다.
- [0083] 지방족 탄화수소 구조단위의 함유량은, 중합체의 질량을 기준으로 하여(즉, 중합체의 질량을 100질량%로 한 경우에), 40질량% 이상인 것이 바람직하고, 50질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 60질량% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 지방족 탄화수소 구조단위의 함유량은, 중합체의 질량을 기준으로 하여(즉, 중합체의 질량을 100질량%로 한 경우에), 85질량% 미만인 것이 바람직하고, 75질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 70질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0084] 니트릴기함유 구조단위는, 니트릴기를 포함하는 구조단위이며, 바람직하게는 니트릴기에 의해 치환된 알킬렌 구조를 포함하는 구조단위를 포함하고, 보다 바람직하게는 니트릴기에 의해 치환된 알킬렌 구조만으로 이루어지는 구조단위를 포함한다. 알킬렌 구조는, 직쇄상 또는 분지상의 알킬렌 구조인 것이 바람직하다. 니트릴기함유 구조단위는, 니트릴기에 의해 치환된 알킬 구조를 포함하는(또는 만으로 이루어지는) 구조단위를 추가로 포함할 수도 있다. 니트릴기함유 구조단위에 포함되는 니트릴기의 수는, 1개인 것이 바람직하다.
- [0085] 니트릴기함유 구조단위는, 하기 일반식(2A)로 표시되는 구조단위를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0086] 일반식(2A)

[0087] [화학식 4]



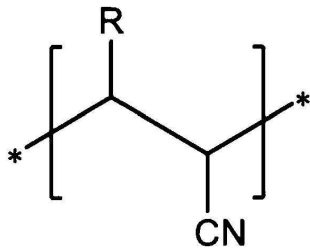
[0088]

[0089] 일반식(2A) 중, n은, 2 이상의 정수를 나타낸다. n은, 6 이하의 정수인 것이 바람직하고, 4 이하의 정수인 것이 보다 바람직하고, 3 이하의 정수인 것이 더욱 바람직하다. 특히, n은, 2인 것이 바람직하다.

[0090] 니트릴기함유 구조단위는, 하기 일반식(2B)로 표시되는 구조단위를 포함하는 것이 바람직하다.

[0091] 일반식(2B)

[0092] [화학식 5]



[0093]

[0094] 일반식(2B) 중, R은, 수소원자 또는 메틸기를 나타낸다. R은, 수소원자인 것이 바람직하다.

[0095] 중합체에의 니트릴기함유 구조단위의 도입방법은, 특별히 한정되지 않는데, 니트릴기함유 단량체를 함유하는 단량체 조성물을 이용하여 중합반응에 의해 중합체를 조제하는 방법((2a)의 방법)을 바람직하게 이용할 수 있다. 최종적으로 얻어지는 중합체는, 니트릴기함유 단량체단위를 니트릴기함유 구조단위로서 포함한다. 니트릴기함유 구조단위를 형성할 수 있는 니트릴기함유 단량체로는, 중합성 탄소-탄소 이중결합과 니트릴기를 포함하는 단량체를 들 수 있다. 예를 들어, 니트릴기를 갖는 α, β-에틸렌성 불포화기함유 화합물을 들 수 있고, 구체적으로는, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등을 들 수 있다. 특히, 중합체끼리 및/또는 중합체와 피분산물(피흡착물)의 분자간력을 높이는 관점에서, 니트릴기함유 단량체는, 아크릴로니트릴을 포함하는 것이 바람직하다. 니트릴기함유 단량체는, 1종을 단독으로, 또는, 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

[0096] 니트릴기함유 구조단위의 함유량은, 중합체의 질량을 기준으로 하여(즉, 중합체의 질량을 100질량%로 한 경우에), 15질량% 이상인 것이 바람직하고, 20질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 30질량% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 니트릴기함유 구조단위의 함유량은, 중합체의 질량을 기준으로 하여(즉, 중합체의 질량을 100질량%로 한 경우에), 50질량% 이하인 것이 바람직하고, 46질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 40질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 니트릴기함유 구조단위의 함유량을 상기 범위로 함으로써, 피분산물에 대한 흡착성 및 분산매에 대한 친화성을 컨트롤할 수 있고, 피분산물을 분산매 중에 안정적으로 존재시킬 수 있다. 또한, 중합체의 전해액에 대한 친화성도 컨트롤할 수 있고, 전지 내에서 중합체가 전해액에 용해되어 전해액의 저항을 증대시키는 등의 문제를 방지할 수 있다.

[0097] 중합체는, 임의의 구조단위를 포함할 수도 있다. 임의의 구조단위로서, 아미드기함유 구조단위, 카르복시기함유 구조단위 등을 들 수 있다.

[0098] 중합체의 바람직한 태양으로서, 중합체에 포함되는 지방족 탄화수소 구조단위, 니트릴기함유 구조단위의 합계의 함유량이, 중합체의 질량을 기준으로 하여 80질량% 이상 100질량% 이하인 중합체를 들 수 있다. 합계의 함유량은, 바람직하게는 90질량% 이상, 보다 바람직하게는 95질량% 이상, 더욱 바람직하게는 98질량% 이상이다.

[0099] 본 명세서에 있어서, 구조단위의 함유량은, 단량체의 사용량, NMR(핵자기공명) 및/또는 IR(적외분광법) 측정을 이용하여 구할 수 있다.

[0100] 중합체는, 무니점도(ML₁₊₄, 100℃)가 20 이상 80 이하인 것이 바람직하다. 중합체의 무니점도는, 20 이상이고, 30 이상이 바람직하고, 40 이상이 보다 바람직하다. 또한, 80 이하이고, 70 이하가 바람직하다. 본 명세서에

있어서, 「무니점도(ML₁₊₄, 100℃)」는, JIS K6300-1에 준거하여 온도 100℃에서 측정할 수 있다. 무니점도를 상기 범위로 함으로써, 도전재에 흡착한 상태로 적당한 반발력을 갖게 하고, 분산안정성을 높일 수 있다고 생각된다. 상기 범위를 하회하면, 용매에 대한 용해성이 높아지고, 도전재와 분산매의 벨런스가 나빠질 우려가 있다. 또한, 무니점도가 상기 범위를 상회하는 경우, CNT분산액, 및 그것을 포함하는 수지 조성물의 점도가 지나치게 높아지고, 분산기의 에너지 전달효율이 저하되는 경우나, 원료유래로 혼입되는 금속이물을 자석에 의한 제철(除鐵)이나, 여과, 원심분리 등의 방법으로 효율 좋게 제거할 수 없어, 잔존금속이물에 의한 전지성능이 저하되는 경우가 있다.

- [0101] 중합체의 무니점도의 조정방법은 특별히 한정은 되지 않는데, 예를 들어 중합체의 조성(구조단위종이나 함유량, 수소화율 등), 구조(직쇄율 등), 분자량, 조제조건(중합온도, 분자량조정제량 등) 등을 변경함으로써 무니점도를 조정할 수 있다. 구체적으로는, 이하의 방법에 의해, 중합체의 무니점도를 조정할 수 있다.
- [0102] (2a)의 방법에서는, 중합체의 조제에 이용하는 분자량조정제의 사용량을 늘림으로써 무니점도를 저하시킨다.
- [0103] (2b)의 방법에서는, 염기를 첨가하여 중합체의 니트릴기함유 구조단위에 포함되는 니트릴기를 가수분해하는 등에 의해 변성시킴으로써 중합체의 무니점도를 저하시킨다.
- [0104] (2c)의 방법에서는, 중합체에, 기계적인 전단력을 부하함으로써 무니점도를 저하시킨다.
- [0105] (2b)의 방법에 있어서, 무니점도의 저하는, 지방족 탄화수소 구조단위 및 니트릴기함유 단량체단위를 포함하는 중합체와, 염기와, 용매를 혼합함으로써 행할 수 있다. 추가로 임의성분을 혼합할 수도 있다. 중합체, 염기 및 용매의 용기에의 첨가순서 및 혼합방법에 제한은 없고, 이들을 동시에 용기에 첨가할 수도 있고; 중합체, 염기 및 용매를 각각 별도로 용기에 첨가할 수도 있고; 또는, 중합체 및 염기 중 어느 일방 또는 양방을 용매와 혼합하여, 중합체함유액 및/또는 염기함유액을 조제하고, 중합체함유액 및/또는 염기함유액을 용기에 첨가할 수도 있다. 특히, 니트릴기를 효율 좋게 변성시킬 수 있는 점에서, 중합체를 용매에 용해시킨 중합체 용액에, 염기를 용매 중에 분산시킨 염기분산액을, 교반하면서 첨가하는 방법이 바람직하다. 교반에는, 디스퍼(분산기) 또는 호모지나이저 등을 이용할 수 있다. 용매로는, 후술하는 용매를 이용할 수 있다.
- [0106] (2b)의 방법에서 이용하는 것 이외에도, 수지 조성물 중에 염기를 함유하면, CNT의 분산매에 대한 젖음성을 높여 분산성을 향상시키거나, 분산안정성이 향상되는 점에서, 바람직하다. 첨가하는 염기는, 무기염기, 무기금속염, 유기염기, 유기금속염으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 이용할 수 있다.
- [0107] 무기염기 및 무기금속염으로는, 예를 들어, 알칼리금속 또는 알칼리토류금속의, 염화물, 수산화물, 탄산염, 질산염, 황산염, 인산염, 텅스텐산염, 바나듐산염, 몰리브덴산염, 니오브산염, 붕산염; 및, 수산화암모늄 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 용이하게 양이온을 공급할 수 있는 관점에서, 알칼리금속 또는 알칼리토류금속의 수산화물 또는 알콕사이드가 바람직하다. 알칼리금속의 수산화물로는, 예를 들어, 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨 등을 들 수 있다. 알칼리토류금속의 수산화물로는, 예를 들어, 수산화칼슘, 수산화마그네슘 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 수산화리튬, 수산화나트륨, 및 수산화칼륨으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 이용하는 것이 보다 바람직하다. 한편, 무기염기가 갖는 금속은, 천이금속일 수도 있다.
- [0108] 유기염기로는, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1~40의 1급, 2급, 3급 아민 화합물(알킬아민, 아미노알코올 등), 또는 유기 수산화물을 들 수 있다.
- [0109] 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1~40의 1급 알킬아민으로는, 프로필아민, 부틸아민, 이소부틸아민, 옥틸아민, 2-에틸헥실아민, 라우릴아민, 스테아릴아민, 올레일아민 등의 알킬아민; 2-아미노에탄올, 3-아미노프로판올 등의 아미노알코올; 3-에톡시프로필아민, 3-라우릴옥시프로필아민 등을 들 수 있다.
- [0110] 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1~40의 2급 알킬아민으로는, 디부틸아민, 디이소부틸아민, N-메틸헥실아민, 디옥틸아민, 디스테아릴아민 등의 알킬아민, 2-메틸아미노에탄올 등의 아미노알코올 등을 들 수 있다.
- [0111] 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1~40의 3급 알킬아민으로는, 트리에틸아민, 트리부틸아민, N,N-디메틸부틸아민, N,N-디이소프로필에틸아민, 디메틸옥틸아민, 트리옥틸아민, 디메틸데실아민, 디메틸라우릴아민, 디메틸미리스틸아민, 디메틸팔미틸아민, 디메틸스테아릴아민, 디라우릴모노메틸아민 등의 알킬아민, 트리에탄올아민, 2-(디메틸아미노)에탄올 등을 들 수 있다.
- [0112] 유기 수산화물은, 유기 양이온과 수산화물 이온을 포함하는 염이다. 유기 수산화물로는, 예를 들어, 트리메틸-2-하이드록시에틸암모늄하이드록사이드, 테트라메틸암모늄하이드록사이드, 세틸트리메틸암모늄하이드록사이드,

헥사데실트리메틸암모늄하이드록사이드, 트리메틸페닐암모늄하이드록사이드, 3-트리플루오로메틸-페닐트리메틸암모늄하이드록사이드, 벤질트리메틸암모늄하이드록사이드 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 트리메틸-2-하이드록시에틸암모늄하이드록사이드 및 테트라메틸암모늄하이드록사이드로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 이용하는 것이 특히 바람직하다. 이들 중에서도, CNT에 대한 작용의 관점에서, 2-아미노에탄올, 3-아미노프로판올, 트리에탄올아민, 트리메틸-2-하이드록시에틸암모늄하이드록사이드로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 이용하는 것이 보다 바람직하다.

[0113] 유기금속염으로는, 예를 들어, 알칼리금속의 알콕사이드, 알칼리금속의 아세트산염 등을 들 수 있다. 알칼리금속의 알콕사이드로는, 예를 들어, 리튬메톡사이드, 리튬에톡사이드, 리튬프로폭사이드, 리튬-t-부톡사이드, 리튬-n-부톡사이드, 나트륨메톡사이드, 나트륨에톡사이드, 나트륨프로폭사이드, 나트륨-t-부톡사이드, 나트륨-n-부톡사이드, 칼륨메톡사이드, 칼륨에톡사이드, 칼륨프로폭사이드, 칼륨-t-부톡사이드, 칼륨-n-부톡사이드 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 용이하게 양이온을 공급할 수 있는 관점에서, 나트륨-t-부톡사이드가 바람직하다. 한편, 무기염기가 갖는 금속은, 천이금속일 수도 있다.

[0114] 염기의 사용량은, 중합체의 질량을 기준으로 하여 0.1질량% 이상인 것이 바람직하고, 0.5질량% 이상인 것이 보다 바람직하다. 염기의 사용량은, 중합체의 질량을 기준으로 하여 20질량% 이하인 것이 바람직하고, 15질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 10질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 사용량이 지나치게 적으면, 무니점도의 저하가 일어나기 어려운 경향이 있다. 사용량이 지나치게 많으면, 분산장치 및/또는 전지 내부의 부식의 원인이 될 수 있다.

[0115] 상기 (2c)의 방법은, 니트릴기함유 단량체단위 및 지방족 탄화수소 구조단위를 함유하는 중합체를 조제할 때에, 기계적인 전단력을 부하함으로써 조정할 수도 있고, 또한, 이미 조제된 니트릴기함유 단량체단위 및 지방족 탄화수소 구조단위를 함유하는 중합체를, 용해할 수 있는 용매에 용해시킨 후, 기계적인 전단력을 부하함으로써 조정할 수도 있다. 용해 전의 중합체에 물이나 니더 등을 이용하여 기계적인 전단력을 부하함으로써 무니점도를 저하시킬 수 있는데, 중합체는, 용해할 수 있는 용매에 용해시킨 상태로 분산제로서 사용하는 것이 효율적이기 때문에, 중합체 용액상태로 전단력을 부하하는 것이 보다 바람직하다.

[0116] 중합체 용액상태로 전단력을 부하하는 방법으로는, 호모지나이저, 실버슨믹서 등의 분산수단을 이용하는 방법을 들 수 있다. 디스퍼 등을 이용해도 전단력을 부하할 수 있는데, 호모지나이저, 실버슨믹서 등의, 보다 높은 전단력을 부하할 수 있는 분산수단을 이용하는 것이 바람직하다. 용해 전의 중합체에 기계적인 전단력을 부하하는 방법으로는, 니더, 2분롤밀 등의 분산수단을 이용하는 방법을 들 수 있다.

[0117] 수지 조성물은, 상기한 분산제에 더하여, 무기염기, 무기금속염, 유기염기, 유기금속염, 또는 이들의 조합을 추가로 포함할 수도 있다. 구체적으로는, 상기한 중합체의 (2b)의 방법에서 설명한 무기염기, 무기금속염, 유기염기, 유기금속염, 또는 이들의 조합을 포함할 수도 있다. 이들은, 함계량으로, 수지 조성물의 전체량에 대하여, 0.001~0.1질량%가 바람직하고, 0.005~0.05질량%가 보다 바람직하다.

[0118] <분산매>

[0119] 수지 조성물은 분산매를 포함한다. 분산매는, 특별히 한정되지 않는데, 고유전율 용매인 것이 바람직하고, 고유전율 용매 중 어느 1종으로 이루어지는 용매, 또는 2종 이상으로 이루어지는 혼합용매를 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 고유전율 용매에, 기타 용매를 1종 또는 2종 이상 혼합하여 이용할 수도 있다.

[0120] 고유전율 용매로는, 아미드계(N-메틸-2-피롤리돈(NMP), N-에틸-2-피롤리돈(NEP), N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디에틸아세트아미드, N-메틸카프로락탐 등), 복소환계(시클로헥실피롤리돈, 2-옥사졸리돈, 1,3-디메틸-2-이미다졸리돈, γ -부티로락톤 등), 설폭사이드계(디메틸설폭사이드 등), 설포네계(헥사메틸포스포트리아미드, 설포란 등), 저급 케톤계(아세톤, 메틸에틸케톤 등), 카보네이트계(디에틸카보네이트, 디메틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 플루오로에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트), 그 외에, 테트라하이드로푸란, 요소, 아세토니트릴 등을 사용할 수 있다. 분산매로는, 아미드계 유기용매를 포함하는 것이 바람직하고, N-메틸-2-피롤리돈 및 N-에틸-2-피롤리돈으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것이 보다 바람직하다. 고유전율 용매의 비유전율은, 용제 핸드북 등에 기재된 수치로 할 수 있고, 20℃에 있어서 2.5 이상인 것이 바람직하다.

[0121] <불소 수지>

[0122] 수지 조성물은 불소 수지를 포함한다. 불소 수지는 불소를 포함하는 수지이며, 내열성, 내약품성, 및 점착성이 우수하고, 바인더 수지로서 기능한다. 불소 수지는, 폴리에틸렌의 수소가 불소 또는 트리플루오로메틸로 치환

된 구조를 구비하면 좋다. 불소 수지는, 예를 들어, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리불화비닐(PVF), 폴리불화비닐리덴(PVdF), 폴리클로로트리플루오로에틸렌(PCTFE) 등의 호모폴리머; 퍼플루오로알콕시알칸(PFA), 퍼플루오로에틸렌프로펜 코폴리머(FEP), 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 코폴리머(ETFE), 에틸렌-클로로트리플루오로에틸렌 코폴리머(ECTFE), 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로디옥시솔 코폴리머(TPE)/PDD) 등의 코폴리머 등을 들 수 있다. 이들은 1종 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수도 있다. 불소 수지 중에서도 내성 면에서 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리불화비닐(PVF), 폴리불화비닐리덴(PVdF), 이들의 구조단위를 갖는 수지, 이들의 변성체, 또는 이들의 조합이 바람직하다. 그 중에서도, 폴리불화비닐리덴계 수지가 바람직하고, 예를 들어, 폴리불화비닐리덴의 호모폴리머; 불화비닐리덴과 헥사플루오로프로필렌, 테트라플루오로에틸렌 등과 코폴리머 등을 들 수 있다. 폴리불화비닐리덴계 수지는 변성되어 있을 수도 있고, 예를 들어 카르복시기 등의 산성기가 도입되어 있을 수도 있다. 불소 수지는 1종 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수도 있다.

[0123] 불소 수지의 중량평균 분자량(Mw)은, 내성 및 밀착성과 수지점도를 밸런스 좋게 유지하기 위해, 100,000~5,000,000이 바람직하고, 200,000~3,000,000이 보다 바람직하고, 500,000~1,500,000이 더욱 바람직하다. 불소 수지의 유리전이점은, 전극막의 성막성의 관점에서, 20℃ 이하가 바람직하고, 10℃ 이하가 보다 바람직하고, 0℃ 이하가 더욱 바람직하다.

[0124] 폴리불화비닐리덴 및 그의 변성체의 시판품으로는, 예를 들어, 주식회사쿠레하제의 KF 폴리머 시리즈 「W#7300, W#7200, W#1700, W#1300, W#1100, W#9700, W#9300, W#9100, L#7305, L#7208, L#1710, L#1320, L#1120」 등, solvay제 solef 시리즈 「6008, 6010, 6012, 1015, 6020, 5130, 9007, 460, 41308, 11010, 21510, 31508, 60512」 등을 들 수 있다(모두 상품명).

[0125] 수지 조성물은, 불소 수지 및 수지형 분산제 이외의 바인더 수지를 포함할 수도 있다. 기타 바인더 수지는, 통상, 도료의 바인더 수지로서 이용되는 것이면 특별히 제한은 없고, 목적에 따라 적당히 선택할 수 있다. 수지 조성물에 이용하는 바인더 수지는, 활물질, CNT 등의 물질간을 결합할 수 있는 수지가 바람직하다. 수지 조성물에 이용하는 바인더 수지는, 예를 들어, 에틸렌, 프로필렌, 염화비닐, 아세트산비닐, 말레산, 아크릴산, 아크릴산에스테르, 메타크릴산, 메타크릴산에스테르, 스티렌 등을 구조단위로서 포함하는 중합체 또는 공중합체; 폴리우레탄 수지, 폴리에스테르 수지, 페놀 수지, 에폭시 수지, 페녹시 수지, 요소 수지, 멜라민 수지, 알키드 수지, 아크릴 수지, 포름알데히드 수지, 실리콘 수지; 스티렌-부타디엔고무, 불소고무와 같은 엘라스토머; 폴리아닐린, 폴리아세틸렌과 같은 도전성 수지 등을 들 수 있다. 또한, 이들 수지의 변성체나 혼합물, 및 공중합체어도 되고, 1종 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.

[0126] <수지 조성물>

[0127] 수지 조성물은, 카본나노튜브와, 분산제와, 불소 수지와, 분산매를 포함한다. 수지 조성물은, 필요에 따라, 습윤제, 계면활성제, pH조정제, 젖음침투제, 레벨링제 등의 기타 첨가제, 기타 도전재, 기타 바인더 수지 등의 수지성분 등의 임의성분을, 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위에서 적당히 포함해도 된다. 임의성분은, 수지 조성물 제작 전, 혼합시, 혼합 후, 또는 이들의 조합 등, 임의의 타이밍에 첨가할 수 있다. 이차전지 전극용 수지 조성물은, 활물질이 첨가되기 전의 상태인 것을 의미한다. 이 점에 있어서, 이차전지 전극용 수지 조성물은, 활물질을 포함하는 합제 슬러리와 구별된다. 즉, 이차전지 전극용 수지 조성물은 활물질을 실질적으로 포함하지 않는 것이다. 이것은, 이차전지 전극용 수지 조성물에 활물질이 의도적으로 첨가된 상태를 제외하는 개념이며, 이차전지 전극용 수지 조성물의 전체 질량에 대하여 활물질은 1질량% 이하, 0.5질량% 이하, 또는 0.1질량% 이하이면 되고, 혹은 0질량%일 수 있다. 활물질에 대해서는 후술하는 바와 같다.

[0128] 수지 조성물에 있어서의 CNT의 분산성은, 동적점탄성 측정에 의한 복소탄성률 및 위상각으로 평가할 수 있다. 본 명세서에 있어서, 수지 조성물의 복소탄성률 및 위상각은, 25℃, 주파수 1Hz에서의 측정값이다. 상세하게는, 실시예에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다. 수지 조성물의 복소탄성률은, 수지 조성물의 경도를 나타내고, CNT의 분산성이 양호할수록, 또한, 수지 조성물이 저점도일수록 작아지는 경향이 있다. 그러나, CNT의 섬유길이가 큰 경우에는, CNT가 매체 중에서 균일하고 안정적으로 풀린 상태여도, CNT 자체의 구조점성이 있기 때문에, 복소탄성률이 높은 수치가 되는 경우가 있다. 또한, CNT의 분산상태에 더하여, CNT, 분산제, 불소 수지, 및 기타 수지성분의 얽힘, 또는 이들의 분자간력 등의 영향에 따라서도 변화한다.

[0129] 또한, 위상각은, 수지 조성물에 부여하는 변형을 정현파로 한 경우의 응력과의 위상어긋남을 의미하고 있다. 순탄성체이면, 부여한 변형과 동 위상의 정현파가 되기 때문에, 위상각 0° 가 된다. 한편, 순점성체이면 90° 진행된 응력파가 된다. 일반적인 점탄성 측정용 시료에서는, 위상각이 0° 보다 크고 90° 보다 작은 정현파가

되고, 수지 조성물에 있어서의 CNT의 분산성이 양호하면, 위상각은 순점성체인 90° 에 가까워진다. 그러나, 복소탄성률과 마찬가지로, CNT 자체의 구조점성이 있는 경우에는, CNT가 분산매 중에서 균일하고 안정적으로 풀린 상태여도, 위상각이 낮은 수치가 되는 경우가 있다. 또한, 복소탄성률과 마찬가지로, CNT의 분산상태에 더하여, CNT, 분산제, 불소 수지, 및 기타 수지성분의 얽힘, 또는 이들의 분자간력 등의 영향에 따라서도 변화한다.

[0130] 수지 조성물에 있어서, 복소탄성률 $X(\text{Pa})$ 및 위상각 $Y(^{\circ})$ 의 곱($X \times Y$)이 30 이상 5,000 이하임으로써, 수지 조성물이 고농도이고 높은 유동성을 가지며, 또한, 도전성이 매우 양호한 전극막을 얻을 수 있다. 복소탄성률 $X(\text{Pa})$ 및 위상각 $Y(^{\circ})$ 의 곱($X \times Y$)은, 30 이상인 것이 바람직하고, 50 이상인 것이 보다 바람직하고, 100 이상인 것이 더욱 바람직하고, 500 이상인 것이 한층 바람직하다. 또한, 5,000 이하인 것이 바람직하고, 3,000 이하인 것이 보다 바람직하고, 1,500 이하인 것이 더욱 바람직하고, 1,000 이하인 것이 한층 바람직하다. 바람직하게는, 복소탄성률 $X(\text{Pa})$ 및 위상각 $Y(^{\circ})$ 의 곱($X \times Y$)은, 50 이상 3,000 이하이고, 보다 바람직하게는 100 이상 1,500 이하이고, 더욱 바람직하게는 500 이상 1,000 이하이다.

[0131] 수지 조성물의 동적점탄성 측정에 의한 복소탄성률은, 0.1Pa 이상인 것이 바람직하고, 0.3Pa 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.4Pa 이상인 것이 더욱 바람직하고, 0.5Pa 이상인 것이 한층 바람직하고, 1Pa 이상인 것이 더욱 한층 바람직하다. 또한, 300Pa 이하가 바람직하고, 200Pa 이하인 것이 보다 바람직하고, 100Pa 이하인 것이 더욱 바람직하고, 50Pa 이하인 것이 한층 바람직하고, 30Pa 이하인 것이 더욱 한층 바람직하다. 보다 바람직하게는, 0.1Pa 이상 300Pa 이하이다.

[0132] 수지 조성물의 동적점탄성 측정에 의한 위상각은, 3° 이상인 것이 바람직하고, 5° 이상인 것이 보다 바람직하고, 10° 이상인 것이 더욱 바람직하고, 30° 이상인 것이 특히 바람직하다. 또한, 90° 이하일 수 있고, 88° 이하인 것이 바람직하고, 85° 이하인 것이 보다 바람직하다. 보다 바람직하게는 3° 이상 90° 이하이고, 더욱 바람직하게는 5° 이상 88° 이하이다. 나아가, 수지 조성물은, 복소탄성률 $X(\text{Pa})$ 및 위상각 $Y(^{\circ})$ 의 곱($X \times Y$)이 상기 바람직한 범위를 만족시키고, 또한, 동적점탄성 측정에 의한 복소탄성률 및 위상각이 각각 상기 바람직한 범위를 만족시키는 것이 바람직하다.

[0133] CNT의 섬유길이가 큰 CNT를, 길이를 일정 이상으로 유지한 채로 균일하고 양호하게 분산시킴으로써, 발달된 도전네트워크가 형성된다. 따라서, 단지 수지 조성물의 점도가 낮고 (겉보기상의)분산성이 양호하면 되는 것이 아니라, 복소탄성률 및 위상각을, 점도 등의 종래의 지표와 조합하여 분산상태를 판단하는 것이 특히 유효하다. 복소탄성률 및 위상각을 상기 범위로 함으로써, 도전성 및 전극강도가 양호한 수지 조성물을 얻을 수 있다. 예를 들어, 수지 조성물은, 동적점탄성 측정에 의한 복소탄성률 및 위상각이 각각 0.1Pa 이상 300Pa 이하 및 3° 이상 90° 이하를 만족시키는 것이 바람직하다.

[0134] 수지 조성물의 메디안직경(μm)은 40 μm 이하가 바람직하고, 35 μm 이하가 보다 바람직하다. 나아가, 수지 조성물의 메디안직경(μm)은 0.4 μm 이상인 것이 바람직하고, 또한, 5.0 μm 이하인 것이 바람직하고, 2.0 μm 이하인 것이 보다 바람직하다. 상기 범위로 함으로써 적절한 분산상태의 수지 조성물을 얻을 수 있다. 상기 범위를 하회하면 응집된 상태의 CNT가 존재하고, 또한, 상기 범위를 상회하면 미세하게 절단된 CNT가 다수 생기는 점에서, 효율적인 도전네트워크의 형성이 어려워진다.

[0135] 수지 조성물의 메디안직경은 입도분포 측정장치를 이용하여 측정된다. 구체적인 측정조건은, HORIBA제 「Partical LA-960V2」(상품명)의 장치조건에 있어서, 순환/초음파의 동작조건을, 순환속도: 3, 초음파강도: 7, 초음파시간: 1분, 교반속도: 1, 교반모드: 연속으로 한다. 또한, 공기배기 중에는 초음파강도 7, 초음파시간 5초로 초음파작동을 행한다. NMP의 굴절률은 1.470, 카본재료의 굴절률은 1.92로 한다. 측정은, 측정시료를 적색 레이저다이오드의 투과율이 60~80%가 되도록 희석한 후 행하고, 입자경기준은 체적으로 한다. 보다 상세하게는 메디안직경은 실시예에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다.

[0136] 수지 조성물에 있어서의 CNT의 분산성은, 평활한 유리기재 상에 도공하고, 소부 건조시켜 얻은 도막의 60° 에서 측정된 광택(즉, 입사각에 대하여 60° 에 있어서의 반사광의 강도)으로도 평가할 수 있다. 도막에 대하여 입사된 광은, 분산성이 양호할수록 도막 표면이 평활해지기 때문에, 광택이 높아진다. 반대로, 분산성이 나쁠수록 도막 표면의 요철에 의해 광의 산란이 일어나기 때문에, 광택이 낮아진다. 60° 에 있어서의 광택은, 실시예에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다. 60° 에 있어서의 광택은 10 이상인 것이 바람직하고, 20 이상인 것이 보다 바람직하다. 또한, 120 이하인 것이 바람직하고, 110 이하인 것이 더욱 바람직하다. 상기 범위로 함으로써 적절한 분산상태의 수지 조성물을 얻을 수 있다. 상기 범위를 하회하면 응집된 상태의 CNT가 존재하고, 또한, 상기 범위를 상회하면 미세하게 절단된 CNT가 다수 생기는 점에서, 효율적인 도전네트워크의 형성이

어려워진다. 또한, 도막의 광택은, CNT의 분산성 이외에도, 분산제의 결정성 또는 평활성의 영향도 받기 때문에, 상대적으로 판단하면 좋다.

- [0137] 수지 조성물의 점도는, B형 점도계를 이용하여, 25℃에 있어서 60rpm으로 측정된 점도가 10mPa·s 이상 10000mPa·s 미만인 것이 바람직하고, 10mPa·s 이상 5000mPa·s 미만인 것이 보다 바람직하고, 10mPa·s 이상 2000mPa·s 미만인 것이 더욱 바람직하다.
- [0138] 수지 조성물의 TI값은, B형 점도계로 25℃에 있어서 측정된 6rpm에 있어서의 점도(mPa·s)를, 60rpm에 있어서의 점도(mPa·s)로 나눈 값으로부터 산출할 수 있다. TI값은 1.0 이상 10.0 미만인 것이 바람직하고, 1.0 이상 7.0 미만이 보다 바람직하고, 1.0 이상 5.0 미만이 더욱 바람직하다. TI값이 높을수록 CNT, 분산제, 불소 수지, 기타 수지성분의 얽힘, 또는 이들의 분자간력 등에 기인하는 구조점성이 크고, TI값이 낮을수록 구조점성이 작아진다. TI값을 상기 범위로 함으로써, CNT, 분산제, 불소 수지, 기타 수지성분의 얽힘을 억제하면서, 이들의 분자간력을 적당히 작용시킬 수 있다.
- [0139] 수지 조성물 중의 CNT의 평균섬유길이는 0.1μm 이상인 것이 바람직하고, 0.2μm 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.3μm 이상인 것이 보다 바람직하다. 또한, 20μm 이하인 것이 바람직하고, 10μm 이하인 것이 보다 바람직하다. 한편, 수지 조성물 중의 CNT의 평균섬유길이는, 수지 조성물을 NMP 등의 비수용매에 의해 50배로 희석한 것을 기체에 적하하여 건조시킨 시료를 주사형 전자현미경에 의해 관찰하고, 관찰사진에 있어서, 임의의 300개의 CNT를 선택하고, 각각의 섬유길이를 측정하여 평균화함으로써 산출할 수 있다.
- [0140] 여기서, 수지 조성물에 단층 카본나노튜브와 다층 카본나노튜브가 포함되는 경우, 수지 조성물 중의 CNT의 평균 섬유길이는, 0.1~50μm가 바람직하고, 0.5~40μm가 보다 바람직하고, 1~40μm가 더욱 바람직하다. 단층 카본나노튜브를 포함하는 수지 조성물의 CNT의 평균섬유길이가 상기 범위인 경우, 양호한 도전네트워크를 형성할 수 있다. 한편, 수지 조성물에 단층 카본나노튜브와 다층 카본나노튜브가 포함되는 경우, 수지 조성물 중의 CNT의 평균섬유길이는, 수지 조성물에 포함되는 카본나노튜브의 모든 섬유길이를 측정하고, 그 평균값이다.
- [0141] 수지 조성물 중의 CNT의 함유량은, 수지 조성물의 전체량에 대하여, 0.1질량% 이상인 것이 바람직하고, 0.5질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 1질량% 이상인 것이 보다 바람직하다. 또한, 20질량% 이하인 것이 바람직하고, 15질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 10질량% 이하가 더욱 바람직하고, 5질량% 이하가 한층 바람직하다. 상기 범위로 함으로써, 침강이나 겔화의 발생을 억제하고, 한편으로 CNT를 양호하게, 또한 안정적으로 존재시킬 수 있다. 보다 바람직하게는 0.1~20질량%이고, 더욱 바람직하게는 0.5질량% 이상 15질량% 이하이다.
- [0142] 수지 조성물에 있어서, 카본나노튜브에 대한 분산제의 질량비는 0.01 이상이 바람직하고, 0.05 이상이 보다 바람직하고, 0.1 이상이 더욱 바람직하다. 또한, 2 이하가 바람직하고, 1 이하가 보다 바람직하고, 0.5 이하가 더욱 바람직하다. 상기 범위로 함으로써, CNT의 분산안정성을 보다 높일 수 있다. 보다 바람직하게는 0.01 이상 2 이하이고, 더욱 바람직하게는 0.1 이상 1 이하이다. 수지 조성물 중의 분산제의 함유량은, 수지 조성물의 전체량에 대하여, 0.1~5질량%가 바람직하고, 0.4~1질량%가 보다 바람직하다.
- [0143] 수지 조성물에 있어서, 카본나노튜브에 대한 불소 수지의 질량비는 0.1 이상이 바람직하고, 0.5 이상이 보다 바람직하다. 또한, 10 이하가 바람직하고, 5 이하가 보다 바람직하다. 상기 범위로 함으로써, 침강이나 겔화의 발생을 억제하고, 한편으로 전극막의 내성 및 밀착성을 충분히 얻을 수 있다. 보다 바람직하게는, 0.1 이상 10 이하이고, 더욱 바람직하게는 0.5~5이다. 수지 조성물 중의 불소 수지의 함유량은, 수지 조성물 전체량에 대하여, 0.1~20질량%가 바람직하고, 0.5~15질량%가 보다 바람직하고, 1~10질량%가 더욱 바람직하다. 수지 조성물에 기타 바인더 수지가 포함되는 경우는, 불소 수지 및 기타 바인더 수지의 합계량에 대하여 기타 바인더 수지가 80질량% 이하가 바람직하고, 50질량% 이하가 보다 바람직하고, 20질량% 이하가 더욱 바람직하다.
- [0144] 수지 조성물은, 카본나노튜브의 함유량이 수지 조성물의 전체량에 대하여 0.5질량% 이상 15질량% 이하이고, 카본나노튜브에 대한 분산제의 질량비가 0.01 이상 0.2 이하이고, 또한 카본나노튜브에 대한 불소 수지의 질량비가 0.1 이상 10 이하인 것이 바람직하다. 이 범위에 있어서, 수지 조성물의 동적점탄성 측정에 의한 복소탄성률과 위상각의 곱이 30 이상 5,000 이하임으로써, 수지 조성물의 분산성 및 유동성을 보다 개선할 수 있다.
- [0145] 수지 조성물의 고형분량은, 0.2~40질량%가 바람직하고, 0.5~20질량%가 보다 바람직하고, 1~10질량%가 더욱 바람직하다.
- [0146] 수지 조성물의 제조방법은 특별히 한정되지 않고, 카본나노튜브, 분산제, 불소 수지, 및 분산매를 혼합함으로써 얻을 수 있다. 예를 들어, CNT, 분산제, 불소 수지, 및 분산매를 일괄 또는 분할하여 혼합하고 분산하여 제작하는 방법; CNT, 분산제, 및 분산매를 포함하는 CNT분산액을 제작하고, 이어서 불소 수지를 첨가하고 혼합하여

제작하는 방법; 분산제, 불소 수지, 및 분산매를 포함하는 분산제 용액을 제작하고, 이어서 CNT를 첨가하고 분산하여 제작하는 방법 등을 들 수 있다. 어느 방법에 있어서도 CNT의 분산처리는 특별히 한정되지 않는데, 각종 분산장치를 이용하면 좋다. 분산처리는, 사용하는 재료의 첨가 타이밍을 임의로 조정하고, 2회 이상의 다단계처리를 할 수 있다. 불소 수지는 분말상 또는 바니시의 형태로 첨가할 수 있다.

[0147] CNT의 분산효율의 관점에서, CNT, 분산제, 및 분산매를 혼합 및 분산하여 CNT분산액을 제작하고, CNT분산액과 불소 수지를 혼합하면 좋다. CNT분산액에 불소 수지를 첨가하는 방법은 특별히 한정되지 않는데, 예를 들어, CNT분산액에 분말상의 불소 수지를 첨가하여 혼합할 수도 있다. 다른 방법으로는, 불소 수지를 비수용매에 용해시킨 바니시를 CNT분산액에 첨가하여 혼합할 수도 있다. 바니시용의 비수용매는 특별히 한정되지 않고 수지 조성물에 사용가능한 것을 이용하면 좋다. CNT분산액에 불소 수지를 첨가한 혼합물을 교반하면 좋다. 교반장치에는, 디스퍼, 호모지나이저 등을 이용할 수 있다. 또한, 교반 중에 혼합물을 가온하여 불소 수지의 용해를 촉진시킬 수도 있다. 가온온도는 30~80℃일 수 있다. 분말상의 불소 수지를 CNT분산액에 첨가함으로써, 불소 수지의 첨가에 있어서 비수용매의 양이 증가하지 않기 때문에, 보다 고농도의 수지 조성물을 제공할 수 있다. 불소 수지를 첨가하기 전에 CNT분산액의 분산성을 충분히 높여 둬으로써, 분말상의 불소 수지를 첨가하는 경우에도, 수지 조성물의 유동성 및 분산성의 저하를 방지할 수 있다.

[0148] 외경이 상이한 CNT를 병용하는 경우, 병용하는 CNT의 젖음성이나 분산성이 상이한 점에서, CNT, 분산제, 및 분산매를 혼합 및 분산한 CNT분산액을 따로따로 제작하고, 앞서 조제한 2개의 CNT분산액과 불소 수지를 혼합하는 방법이 바람직하다. 또 다른 방법으로는, 불소 수지를 비수용매에 용해시킨 바니시에 일방의 CNT를 혼합한 불소 수지 용액을, 타방의 CNT를 이용하여 조제한 CNT분산액에 첨가하고 혼합할 수도 있다. 보다 구체적으로는, 단층 카본나노튜브와 다층 카본나노튜브를 병용하는 경우, 불소 수지를 비수용매에 용해시킨 바니시에 단층 카본나노튜브를 혼합한 불소 수지 용액을, 다층 카본나노튜브를 이용하여 조제한 CNT분산액에 첨가하고 혼합할 수도 있다. 한편, 카본나노튜브, 분산제, 불소 수지, 및 분산매를 혼합하는 공정에 있어서, 다른 성분들의 단층 카본나노튜브와 다층 카본나노튜브의 혼합은 동시일 수도 있다.

[0149] <분산방법>

[0150] 분산장치는, 예를 들어, 니더, 2분롤밀, 3분롤밀, 플라네타리믹서, 볼밀, 횡형 샌드밀, 종형 샌드밀, 애플러형 비드밀, 어트리터, 하이쉬어믹서, 고압호모지나이저, 초음파호모지나이저 등을 들 수 있다. 그 중에서도, CNT 분산액 또는 수지 조성물 중에 CNT를 미세하게 분산시키고, 호적한 분산성을 얻기 위해, 하이쉬어믹서, 고압호모지나이저, 초음파호모지나이저, 또는 이들을 조합하여 이용하는 것이 바람직하다. 특히, CNT의 젖음을 촉진하고, 거친 입자를 푸는 관점에서, 분산의 초기공정에서는 하이쉬어믹서를 이용하고, 계속해서, CNT의 에스펙트비를 유지한 채로 분산시키는 관점에서, 고압호모지나이저를 이용하는 것이 바람직하다. 고압호모지나이저는 순환분산에 의해 다단계로 행함으로써 CNT의 분산성을 보다 높일 수 있다. 또한, 고압호모지나이저로 분산시킨 후, 다시 비드밀로 분산시킴으로써, 섬유길이를 유지하면서, 분산상태를 균일화시킬 수 있다. 고압호모지나이저를 사용할 때의 압력은 60~150MPa가 바람직하고, 60~120MPa인 것이 보다 바람직하다.

[0151] 분산장치를 이용한 분산방식에는, 배치식 분산, 패스식 분산, 순환 분산 등이 있는데, 어느 방식이어도 되고, 2개 이상의 방식을 조합해도 된다. 배치식 분산이란, 배관 등을 이용하지 않고, 분산장치 본체만으로 분산을 행하는 방법이다. 취급이 간이하기 때문에, 소량 제조하는 경우에 바람직하다. 패스식 분산이란, 분산장치 본체에, 배관을 개재하여 피분산액을 공급하는 탱크와, 피분산액을 받는 탱크를 구비하고, 분산장치 본체를 통과시키는 분산방식이다. 또한, 순환식 분산이란, 분산장치 본체를 통과한 피분산액을, 피분산액을 공급하는 탱크로 되돌리고, 순환시키면서 분산을 행하는 방식이다. 모두 처리시간을 길게 할수록 분산이 진행되기 때문에, 목적의 분산상태가 될 때까지 패스, 혹은 순환을 반복하면 되고, 탱크의 크기나 처리시간을 변경하면 처리량을 늘릴 수 있다. 패스식 분산은 순환식 분산과 비교하여 분산상태를 균일화시키기 쉬운 점에서 바람직하다. 순환식 분산은 패스식 분산과 비교하여 작업이나 제조설비가 간이한 점에서 바람직하다. 분산공정은, 응집입자의 해쇄(解碎), 도전제의 풀림(解脫), 젖음(濡れ), 안정화 등이 순차, 혹은 동시에 진행되고, 진행의 방법에 따라 마무리의 분산상태가 상이한 점에서, 각 분산공정에 있어서의 분산상태를 각종 평가방법을 이용함으로써 관리하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 실시예에 기재된 방법으로 관리할 수 있다.

[0152] 또한, 수지 조성물은 카본블랙을 추가로 포함할 수 있고, 카본블랙은 도전재로서 기능한다. 카본블랙은 분말의 효과를 손상시키지 않는 범위에서 수지 조성물에 포함되는 것이 바람직하고, 카본블랙 및 카본나노튜브의 전체 질량에 대하여, 카본나노튜브는, 1~80질량%가 바람직하고, 1~50질량%가 보다 바람직하다. 이들 범위에서, 카본나노튜브의 분산상태를 컨트롤하고, 불소 수지를 포함하는 상태로 높은 분산성 및 유동성을 보다 잘 유지할

수 있다. 나아가, 카본블랙은, 수지 조성물의 전체 질량에 대하여, 20질량% 이하가 바람직하고, 15질량% 이하가 보다 바람직하다.

[0153] 카본블랙을 포함하는 수지 조성물의 제조방법의 일례로는, 카본블랙을 포함하는 CNT분산액에 바인더 수지를 첨가하는 방법이 있다. 이 CNT분산액의 제조방법에 있어서 카본블랙을 첨가하는 단계는, 특별히 한정되지 않는데, 카본나노튜브의 첨가 전, 후, 동시, 또는 이들의 조합일 수 있다. 카본블랙을 포함하는 수지 조성물의 제조방법의 다른 예로는, CNT분산액에 바인더 수지를 첨가하기 전, 후, 동시, 또는 이들의 조합에 있어서 카본블랙을 첨가하는 방법이 있다. 이 방법에서는, CNT분산액에 있어서 카본나노튜브가 분산된 상태에 있어서, 카본블랙이 첨가되는 것이 바람직하다. 혹은, 이들 방법의 조합일 수도 있다. 즉, 카본블랙을 포함하는 CNT분산액에 바인더 수지를 첨가하기 전, 후, 동시, 또는 이들의 조합에 있어서 카본블랙을 추가로 첨가할 수도 있다.

[0154] <카본나노튜브 분산액>

[0155] 이하, 수지 조성물을 제조할 때에 준비되는 카본나노튜브 분산액의 일례에 대하여 설명한다. 한편, 상기한 성분 및 물성을 구비하는 수지 조성물은, 하기 CNT분산액을 이용하여 제조되는 것으로 한정되지 않는다. 카본나노튜브 분산액은, 카본나노튜브와, 분산제와, 분산매를 포함하고, 임의성분을 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위에서 적당히 포함해도 된다. 임의성분은, 분산액 제작 전, 분산시, 분산 후, 또는 이들의 조합 등, 임의의 타이밍에 첨가할 수 있다. 임의성분으로는, 상기 수지 조성물에서 설명한 것을 이용할 수 있다.

[0156] CNT분산액은, CNT와 분산제와 분산매를 포함하는 조성물을 혼합 및 분산함으로써 얻을 수 있다. 분산처리에는 상기한 수지 조성물에서 설명한 방법을 이용할 수 있다. CNT분산액의 분산처리는, CNT분산액의 입자경이 충분히 작아질 때까지 행하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 분산처리 후의 CNT분산액은, 레이저회절/산란식의 입도분포계로 구한 체적기준의 메디안직경(μm)은 $40\mu\text{m}$ 이하가 바람직하고, $35\mu\text{m}$ 이하가 보다 바람직하다. 나아가 CNT분산액의 메디안직경(μm)은 0.4 이상인 것이 바람직하고, 또한, 5.0 이하인 것이 바람직하고, 2.0 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0157] CNT분산액의 분산처리는, CNT분산액의 점도가 충분히 저하될 때까지 행하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 분산 후의 CNT분산액은, B형 점도계를 이용하여, 25°C 에 있어서 60rpm으로 측정된 점도가 $10\text{mPa}\cdot\text{s}$ 이상 $10000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 미만인 것이 바람직하고, $10\text{mPa}\cdot\text{s}$ 이상 $5000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 미만인 것이 보다 바람직하고, $10\text{mPa}\cdot\text{s}$ 이상 $2000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 미만인 것이 더욱 바람직하고, $10\text{mPa}\cdot\text{s}$ 이상 $1000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 미만인 것이 한층 바람직하다.

[0158] CNT의 함유량은, CNT분산액의 전체량에 대하여, 0.1질량% 이상인 것이 바람직하고, 0.5질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.8질량% 이상인 것이 보다 바람직하다. 또한, 20질량% 이하인 것이 바람직하고, 10질량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 상기 범위로 함으로써, CNT를 양호하게, 또한 안정적으로 존재시킬 수 있다. 보다 바람직하게는 0.5~10질량%이다. 또한, CNT의 함유량은, CNT의 비표면적, 분산매에 대한 친화성, 분산제의 분산능 등에 따라, 적당한 유동성 또는 점도의 카본나노튜브 분산액이 얻어지도록, 적당히 조정하는 것이 바람직하다.

[0159] 분산제의 함유량은, CNT의 100질량부에 대하여, 5~200질량부 사용하는 것이 바람직하고, 10~100질량부 사용하는 것이 보다 바람직하고, 15~80질량부 사용하는 것이 더욱 바람직하다. 분산제의 함유량은, CNT분산액의 전체량에 대하여, 0.1~10질량%가 바람직하고, 0.5~6질량%가 보다 바람직하다. CNT분산액의 고형분량은, 0.2~40질량%가 바람직하고, 0.5~20질량%가 보다 바람직하고, 1~10질량%가 더욱 바람직하다.

[0160] <이차전지 전극용 합재 슬러리의 제조방법>

[0161] 이차전지 전극용 합재 슬러리는, 상기한 수지 조성물에, 활물질을 첨가함으로써 얻을 수 있다. 합재 슬러리는, 필요에 따라, 기타 임의성분을 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위에서 적당히 포함할 수도 있다. 임의성분은, 합재 슬러리 제작 전, 혼합시, 혼합 후, 또는 이들의 조합 등, 임의의 타이밍에 첨가할 수 있다. 임의성분은, 상기 수지 조성물에서 설명한 것일 수 있다.

[0162] 활물질은, 양극활물질 또는 음극활물질일 수 있다. 본 명세서에서는, 양극활물질 및 음극활물질을, 간단히 「활물질」이라고 하는 경우가 있다. 활물질이란, 전지반응의 기초가 되는 재료이다. 활물질은, 기전력으로부터, 양극활물질과 음극활물질로 나뉜다. 합재 슬러리는, 균일성 및 가공성을 향상시키기 위해 슬러리상인 것이 바람직하다.

[0163] <양극활물질>

[0164] 양극활물질은, 특별히 한정되지 않는데, 예를 들어, 이차전지 용도는, 리튬이온을 가역적으로 도핑 또는 인터칼레이션가능한 금속산화물 및 금속황화물 등의 금속 화합물을 사용할 수 있다. 예를 들어, 리튬망간 복합산화물

(예를 들어 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 또는 Li_xMnO_2), 리튬니켈 복합산화물(예를 들어 Li_xNiO_2), 리튬코발트 복합산화물(Li_xCoO_2), 리튬니켈코발트 복합산화물(예를 들어 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$), 리튬망간코발트 복합산화물(예를 들어 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$), 리튬니켈망간코발트 복합산화물(예를 들어 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_{1-y-z}\text{O}_2$), 스피넬형 리튬망간니켈 복합산화물(예를 들어 $\text{Li}_x\text{Mn}_2-y\text{Ni}_y\text{O}_4$) 등의 리튬과 천이금속의 복합산화물분말, 올리빈 구조를 갖는 리튬인 산화물분말(예를 들어 Li_xFePO_4 , $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$, Li_xCoPO_4 등), 산화망간, 산화철, 산화구리, 산화니켈, 마나뎀 산화물(예를 들어 V_2O_5 , V_6O_{13}), 산화티탄 등의 천이금속 산화물분말, 황산철($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), TiS_2 , 및 FeS 등의 천이금속 황화물분말 등을 들 수 있다. 단, x , y , z 는, 수이며, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, $0 < y + z < 1$ 이다. 이들 양극활물질은, 1종 또는 복수를 조합하여 사용할 수도 있다. 이들 활물질 중에서도, 특히, Ni 및/또는 Mn을 함유하는 활물질은(천이금속 중의 Ni 및/또는 Mn의 함계량이 50mol% 이상인 경우는 특히), 원료유래성분 또는 금속이온의 용출에 의해, 열기성이 높아지는 경향이 있고, 그 영향으로 인해 바인더 수지의 겔화나 분산상태의 악화가 일어나기 쉬운 점에서, Ni 및/또는 Mn을 함유하는 활물질을 함유하는 전지의 경우, 본 실시형태가 특히 유효하다.

[0165] <음극활물질>

[0166] 음극활물질은, 특별히 한정되지 않는데, 예를 들어, 리튬이온을 가역적으로 도핑 또는 인터칼레이션가능한 금속 Li, 또는 그의 합금, 주석합금, 실리콘합금 음극, Li_xTiO_2 , $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_x\text{Fe}_3\text{O}_4$, Li_xWO_2 등의 금속산화물계, 폴리 아세틸렌, 폴리-p-페닐렌 등의 도전성 고분자, 고흑연화 탄소재료 등의 인조흑연, 혹은 천연흑연 등의 탄소질분말, 수지소성 탄소재료를 이용할 수 있다. 단, x 는 수이고 $0 < x < 1$ 이다. 이들 음극활물질은, 1종 또는 복수를 조합하여 사용할 수도 있다. 특히 실리콘합금 음극을 이용하는 경우, 이론용량이 큰 반면, 체적팽창이 매우 크기 때문에, 고흑연화 탄소재료 등의 인조흑연, 혹은 천연흑연 등의 탄소질분말, 수지소성 탄소재료 등과 조합하여 이용하는 것이 바람직하다.

[0167] 합재 슬러리 중의 CNT의 함유량은, 활물질의 질량을 기준으로 하여(활물질의 질량을 100질량%로 하여), 0.01질량% 이상인 것이 바람직하고, 0.03질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.05% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 10질량% 이하인 것이 바람직하고, 5질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 3질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 상기 범위를 상회하면, 전극 중의 활물질의 충전량이 저하되어 전지의 저용량화를 초래한다. 또한, 상기 범위를 하회하면, 전극 및 전지의 도전성이 불충분해지는 경우가 있다.

[0168] 합재 슬러리 중의 분산제의 함유량은, 활물질의 질량을 기준으로 하여(활물질의 질량을 100질량%로 하여), 0.01질량% 이상인 것이 바람직하고, 0.02질량% 이상인 것이 보다 바람직하다. 또한, 10질량% 이하인 것이 바람직하고, 5질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0169] 합재 슬러리 중의 바인더 수지의 함유량은, 활물질의 질량을 기준으로 하여(활물질의 질량을 100질량%로 하여), 0.1질량% 이상인 것이 바람직하고, 0.3질량% 이상인 것이 보다 바람직하다. 또한, 20질량% 이하인 것이 바람직하고, 10질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0170] 합재 슬러리 중의 고형분량은, 합재 슬러리의 질량을 기준으로 하여(합재 슬러리의 질량을 100질량%로 하여), 30질량% 이상인 것이 바람직하고, 40질량% 이상인 것이 보다 바람직하다. 또한, 90질량% 이하인 것이 바람직하고, 85질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0171] 합재 슬러리를 제작하는 방법으로는, CNT분산액에 바인더 수지를 첨가하여 수지 조성물을 제작하고, 수지 조성물에 활물질을 추가로 첨가하여 교반시키는 처리를 행하는 방법이 바람직하다. 교반에 사용되는 교반장치는 특별히 한정되지 않는다. 교반장치에는, 디스퍼, 호모지나이저 등을 이용할 수 있다.

[0172] 또한, 합재 슬러리는 카본블랙을 추가로 포함할 수 있고, 카본블랙은 도전재로서 기능한다. 카본블랙은 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서 합재 슬러리에 포함되는 것이 바람직하고, 카본블랙 및 카본나노튜브의 전체 질량에 대하여, 카본나노튜브는, 1~80질량%가 바람직하고, 1~50질량%가 보다 바람직하다. 이들 범위에서, 카본나노튜브의 분산상태를 컨트롤하고, 불소 수지를 포함하는 상태로 높은 분산성 및 유동성을 보다 잘 유지할 수 있다. 나아가, 카본블랙은, 합재 슬러리의 전체 질량에 대하여, 10질량% 이하가 바람직하고, 5질량% 이하가 보다 바람직하다. 한편, 합재 슬러리의 제조방법은, 이차전지 전극용 수지 조성물에 활물질을 첨가하는 것을 포함하는데, 이 수지 조성물에 활물질을 첨가하기 전, 후, 동시, 또는 이들의 조합에 있어서 카본블랙을 추가로 첨가하는 것을 포함할 수 있다. 혹은, 카본블랙을 미리 포함하는 이차전지 전극용 수지 조성물에 활물질을 첨가할 수도 있고, 또는 카본블랙을 미리 포함하는 이차전지 전극용 수지 조성물에 활물질과 카본블랙을 추가로

첨가할 수도 있다.

[0173] <전극막>

[0174] 전극막은, 합재 슬러리를 막형상으로 형성하여 이루어지는 것이며, CNT, 분산제, 불소 수지, 및 활물질을 포함한다. 전극막에는, 임의성분이 추가로 포함될 수도 있다. 전극막은, 상기한 수지 조성물에 활물질을 첨가하여 합재 슬러리를 제작하고, 합재 슬러리를 도공함으로써 얻을 수 있다. 예를 들어, 전극막은, 합재 슬러리를 집전체 상에 도공하고 휘발분을 제거함으로써 형성할 수 있다.

[0175] 집전체의 재질이나 형상은 특별히 한정되지 않고, 각종 이차전지에 있던 것을 적당히 선택할 수 있다. 예를 들어, 집전체의 재질로는, 알루미늄, 구리, 니켈, 티탄, 또는 스테인리스 등의 금속이나 합금을 들 수 있다. 또한, 형상으로는, 일반적으로는 평판 상의 박이 이용되는데, 표면을 조면화한 것이나, 구멍이 있는 박상의 것, 및 메시상의 집전체도 사용할 수 있다. 집전체의 두께는, 0.5~30 μm 정도가 바람직하다.

[0176] 집전체 상에 합재 슬러리를 도공하는 방법으로는, 특별히 제한은 없고 공지의 방법을 이용할 수 있다. 구체적으로는, 다이코팅법, 딥코팅법, 롤코팅법, 닥터코팅법, 나이프코팅법, 스프레이코팅법, 그래비아코팅법, 스크린 인쇄법 또는 정전도장법 등을 들 수 있다. 도공 후의 건조방법으로는 방치건조, 송풍건조기, 온풍건조기, 적외선가열기, 원적외선가열기 등을 사용할 수 있는데, 특별히 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0177] 합재 슬러리의 도공 후에, 평판프레스, 캘린더롤 등에 의해 압연처리를 행할 수도 있다. 전극막의 두께는, 예를 들어, 1 μm 이상, 500 μm 이하이고, 바람직하게는 10 μm 이상, 300 μm 이하이다.

[0178] <이차전지>

[0179] 이차전지는, 양극과, 음극과, 전해질을 포함하고, 양극 및 음극으로 이루어지는 균으로부터 선택되는 적어도 1개가 상기한 전극막을 포함한다. 이차전지의 제조방법에서는, 예를 들어, 양극 및 음극 중 적어도 일방은, 합재 슬러리를 집전체에 도공하여 전극막을 형성해서 제작되고, 합재 슬러리는, 상기한 이차전지 전극용 수지 조성물에 활물질을 첨가하여 제작된다.

[0180] 양극으로는, 집전체 상에 양극활물질을 포함하는 합재 슬러리를 도공건조하여 전극막을 제작한 것을 사용할 수 있다. 음극으로는, 집전체 상에 음극활물질을 포함하는 합재 슬러리를 도공건조하여 전극막을 제작한 것을 사용할 수 있다. 양극활물질 및 음극활물질에는, 상기한 것을 이용할 수 있다. 합재 슬러리는, 상기 한 방법에 따라 제작할 수 있다.

[0181] 전해질은, 액체전해질, 겔상 전해질, 및 고체전해질 중 어느 것이어도 된다. 예를 들어, 액체전해질은, 리튬염 등의 전해질염 및 비수용매를 포함하는 것일 수 있다.

[0182] 전해질염으로는, 이온이 이동가능한 종래 공지의 다양한 것을 사용할 수 있다. 예를 들어, LiBF₄, LiClO₄, LiPF₆, LiAsF₆, LiSbF₆, LiCF₃SO₃, Li(CF₃SO₂)₂N, LiC₄F₉SO₃, Li(CF₃SO₂)₃C, LiI, LiBr, LiCl, LiAlCl₄, LiHF₂, LiSCN, 또는 LiBPh₄(단, Ph는 페닐기이다) 등의 리튬염을 들 수 있는데, 이들로 한정되지 않는다. 전해질염은 비수용매에 용해하여, 전해액으로서 사용하는 것이 바람직하다.

[0183] 비수용매로는, 특별히 한정은 되지 않는데, 예를 들어, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 및 디에틸카보네이트 등의 카보네이트류; γ-부티로락톤, γ-발레로락톤, 및 γ-옥타노익락톤 등의 락톤류; 테트라하이드로푸란, 2-메틸테트라하이드로푸란, 1,3-디옥솔란, 4-메틸-1,3-디옥솔란, 1,2-메톡시에탄, 1,2-에톡시에탄, 및 1,2-디부톡시에탄 등의 글라임류; 메틸포르메이트, 메틸아세테이트, 및 메틸프로피오네이트 등의 에스테르류; 디메틸설폭사이드, 및 설포란 등의 설폭사이드류; 그리고, 아세토니트릴 등의 니트릴류 등을 들 수 있다. 이들 용매는, 각각 단독으로 사용할 수도 있는데, 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.

[0184] 이차전지는, 세퍼레이터를 포함하는 것이 바람직하다. 세퍼레이터로는, 예를 들어, 폴리에틸렌 부직포, 폴리프로필렌 부직포, 폴리amide 부직포 및 이들에 친수성처리를 실시한 부직포 등을 들 수 있는데, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0185] 이차전지의 구조는 특별히 한정되지 않는데, 통상, 양극 및 음극과, 필요에 따라 마련되는 세퍼레이터를 구비하고, 폐이퍼형, 원통형, 버튼형, 적층형 등, 사용하는 목적에 따른 다양한 형상으로 할 수 있다.

[0186] 실시예

- [0187] 이하에 실시예를 들어, 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다. 본 발명은 그 요지를 넘지 않는 한, 이하의 실시예로 한정되는 것은 아니다. 한편, 특별히 언급하지 않는 한, 「부」는 「질량부」, 「%」는 「질량%」를 나타낸다.
- [0188] <분산제의 제조>
- [0189] (제조예 1 H-NBR1의 제조)
- [0190] 스테인리스제 중합반응기에, 아크릴로니트릴 32부, 1,3-부타디엔 68부, 올레산칼륨비누(オレイン酸カリ石ケン) 3부, 아조비스이소부티로니트릴 0.3부, t-도데실메르캡탄 0.48부, 및 이온교환수 200부를 첨가하였다. 질소분위기하에 있어서, 교반하면서, 45℃에서 20시간의 중합을 행하고, 전화를 90%에서 중합을 종료하였다. 미반응의 모노머를 감압스트리핑에 의해 제거하여, 고형분농도 약 30%의 아크릴로니트릴-공액디엔계 고무라텍스를 얻었다. 계속해서, 라텍스에 이온교환수를 추가하여 전체 고형분농도를 12%로 조정하고, 용적 1L의 교반기부착 오토클레이브에 투입하고, 질소가스를 10분간에 걸쳐 흐르게 하여 내용물 중의 용존산소를 제거하였다. 수소화 촉매로서의 아세트산팔라듐 75mg을, 팔라듐에 대하여 4배몰의 질산을 첨가한 이온교환수 180mL에 용해하여 조제한 촉매액을, 오토클레이브에 첨가하였다. 오토클레이브 내를 수소가스로 2회 치환한 후, 3MPa까지 수소가스로 가압한 상태로 오토클레이브의 내용물을 50℃로 가온하고, 6시간의 수소화반응을 행하였다. 그 후, 내용물을 상온으로 되돌리고, 오토클레이브 내를 질소분위기로 한 후, 고형분을 건조시켜 분산제(H-NBR1)를 얻었다. H-NBR1의 무니점도(ML₁₊₄, 100℃)(일본공업규격 JIS K6300-1에 준거하여 온도 100℃에서 L형 로터를 사용하여 측정하였다)는, 44였다. 또한, 수소첨가율(전반사측정법에 의한 적외분광분석으로부터 산출)은 0.7%였다. ¹H-NMR 정량 스펙트럼으로부터 구한 아크릴로니트릴유래의 구조단위는 32%였다.
- [0191] (제조예 2 PAN의 제조)
- [0192] 일본특허공개 2020-163362호 공보의 단락(0078)에 기재된 분산제(A-6: 아크릴로니트릴/하이드록시에틸아크릴레이트=90/10, 중량평균 분자량 15,000)를 제조하였다. 얻어진 분산제는, 이하, PAN으로 표기한다.
- [0193] <카본나노튜브의 고순도화처리>
- [0194] (제조예 3 100T-P의 제조)
- [0195] 카본나노튜브(K-Nanos 100T: Kumho Petrochemical제) 1g에 대하여, 물 5g을 첨가한 후, 헨셀형 믹서로 교반하여, 입상(粒狀)의 카본나노튜브(입경 약 7mm)를 얻었다. 입상의 카본나노튜브를 배트에 펼치고, 100℃의 감압 열풍오븐에서 7시간 건조시켜 압축 CNT를 얻었다. 얻어진 압축 CNT를 세라믹제의 도가니에 넣고, 소성로 내에 배치하였다. 노 내를 1Torr 이하가 될 때까지 진공폐기하고 나서 1000℃까지 승온시켰다. 노 내의 압력이 90Torr이 될 때까지 매분 0.3L의 사업화탄소가스를 도입한 후, 노 내의 온도를 1600℃까지 승온하여 1시간 유지하였다. 계속해서, 히터를 정지하고 나서 서서히 1Torr이 될 때까지 감압하고, 실온이 될 때까지 방랭하였다. 노 내의 감압을 해제하고, 도가니로부터 고순도화처리한 카본나노튜브(100T-P)를 회수하였다.
- [0196] <단층 CNT 수지 조성물의 제조>
- [0197] (제조예 4 TUBALL-F의 제조)
- [0198] 스테인리스용기에 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 97.6부를 첨가하고, 디스퍼로 교반하면서, 폴리불화비닐리덴 수지(solef5130, solvay제) 2.0부를 첨가하고, 디스퍼로 폴리불화비닐리덴 수지가 용해될 때까지 교반하였다. 그 후, 단층 카본나노튜브(TUBALL: OCSiAl제, 탄소순도 93%) 0.4부를 계량하고, 디스퍼로 교반하면서 첨가하고, 하이쉬어믹서(L5M-A, SILVERSON제)에 각홀(angle hole) 하이쉬어스크린을 장착하여, 8,600rpm의 속도로 전체가 균일해질 때까지 배치식 분산을 행하였다. 계속해서, 스테인리스용기로부터, 배관을 개재하여 고압호모지니어저(스타버스트라보 HJP-17007, 스키노머신제)에 피분산액을 공급하고, 패스식 분산처리를 5회 행하여, 단층 카본나노튜브 수지 조성물(TUBALL-F)을 얻었다. 분산처리는 싱글노즐챔버를 사용하고, 노즐직경 0.25mm, 압력 60MPa로 행하였다.
- [0199] 실시예 및 비교예에서는, 제조예 1, 2에서 제조한 분산제 이외에, 이하의 분산제를 이용하였다.
- [0200] · H-NBR2: Therban(R)3406(ARLANXEO제, 수소화아크릴로니트릴-부타디엔고무)
- [0201] · H-NBR3: Therban(R)AT 3404(ARLANXEO제, 수소화아크릴로니트릴-부타디엔고무)

- [0202] · H-NBR4: Zetpole2000L(일본제온제, 수소화아크릴로니트릴-부타디엔고무)
- [0203] · PVP: 폴리비닐피롤리돈 K-15(ISP제)
- [0204] · PVA: 쿠라레포발 3-86SD(쿠라레제, 변성 폴리비닐알코올)
- [0205] 실시예 및 비교예에서는, 제조예 3에서 제조한 카본나노튜브 이외에, 이하의 카본나노튜브를 이용하였다.
- [0206] · 100T: K-Nanos 100T(Kumho Petrochemical제, 다층 CNT, 평균외경 13nm, 비표면적 210m²/g)
- [0207] · BT1001M: LUCAN BT1001M(LG chem Ltd제, 다층 CNT, 평균외경 13nm, 비표면적 250m²/g)
- [0208] · 10B: JENOTUBE10B(JEIO제, 다층 CNT, 평균외경 10nm, 비표면적 230m²/g)
- [0209] · 8B: JENOTUBE8B(JEIO제, 다층 CNT, 평균외경 8nm, 비표면적 300m²/g)
- [0210] · 6A: JENOTUBE6A(JEIO제, 다층 CNT, 평균외경 6nm, 비표면적 700m²/g)
- [0211] · TUBALL: 단층 카본나노튜브(OCSiAl제, 평균외경 1.6nm, 탄소순도 93%, 비표면적 975m²/g)
- [0212] 실시예 및 비교예에서는, 카본나노튜브 이외에 이하의 도전재를 이용하였다.
- [0213] · Super-P(IMERYSGraphite&Carbon사제, 도전성 카본블랙, BET 비표면적 62m²/g)
- [0214] 실시예 및 비교예에서는, 이하의 바인더를 이용하였다.
- [0215] · S-5130: solef5130(solvay제, 폴리불화비닐리덴 수지)
- [0216] · W#7300: KF 폴리머 W#7300(쿠레하제, 폴리불화비닐리덴 수지)
- [0217] · W#7200: KF 폴리머 W#7200(쿠레하제, 폴리불화비닐리덴 수지)
- [0218] · W#1300: KF 폴리머 W#1300(쿠레하제, 폴리불화비닐리덴 수지)
- [0219] · W#9300: KF 폴리머 W#9300(쿠레하제, 폴리불화비닐리덴 수지)
- [0220] <수지 조성물의 제작>
- [0221] (실시예 1-1)
- [0222] 표 1에 나타내는 재료와 조성에 따라, 바인더를 제외한 재료를 순차 첨가하고, 이하와 같이 카본나노튜브 분산액을 제작하였다. 우선, 스테인리스용기에 NMP를 취하고, 50℃로 가온하였다. 디스퍼로 교반하면서 분산제, 첨가제를 첨가한 후, 1시간 교반하여, 분산제를 용해시켰다. 계속해서, CNT를 디스퍼로 교반하면서 첨가하고, 하이쉬어머서(L5M-A, SILVERSON제)에 각홀 하이쉬어스크린을 장착하여, 8,000rpm의 속도로 전체가 균일해지고, 홈(溝)의 최대깊이 300 μm의 그라인드 케이지로 분산입도가 250 μm 이하가 될 때까지 배치식 분산을 행하였다. 이때, 그라인드 케이지로 확인한 분산입도는 180 μm였다. 계속해서, 스테인리스용기로부터, 배관을 개재하여 고압호모지나이저(스타버스트라보 HJP-17007, 스키노머신제)에 피분산액을 공급하고, 순환식 분산처리를 행하였다. 분산처리는 싱글노즐챔버를 사용하고, 노즐직경 0.25mm, 압력 100MPa로 행하였다. 피분산액의 B형 점도계(TOKI SANGYO제, VISCOMETER, MODEL: BL)로 측정된 60rpm에 있어서의 점도가 3,000mPa·s 이하가 될 때까지 분산한 후, 고압호모지나이저로 표 1에 나타내는 패스횟수에 따라 패스식 분산처리를 행하여, 카본나노튜브 분산액을 얻었다. 계속해서, 50℃로 가온하고, 디스퍼로 교반하면서 바인더를 소량씩 전체량 첨가하였다. 2시간 교반하고, 바인더를 전체량 용해시켜, 수지 조성물1을 얻었다.
- [0223] (실시예 1-2~1-25)
- [0224] 표 1에 나타내는 재료, 조성, 및 패스횟수에 따라 변경한 것 이외는, 실시예 1-1과 동일하게 하여 수지 조성물 2-25를 얻었다. 수지 조성물24의 제작에서는, CNT를 첨가할 때, 6A 및 TUBALL을 동시에 첨가하였다. 수지 조성물25의 제작에서는, CNT를 첨가할 때, 6A 및 TUBALL과 함께 기타 도전재인 Super-P를 동시에 첨가하였다.
- [0225] (실시예 1-26)
- [0226] 바인더를 미리 NMP에 용해하고, 8% 용액으로서 이용한 것 이외는, 실시예 1-1과 동일하게 하여 수지 조성물26을

얻었다. 한편, 카본나노튜브 분산액을 조제할 때에는, 바인더 용해에 이용한 NMP를 대기시켜 두고, 마무리의 조성을 합하였다.

[0227] (실시예 1-27)

[0228] 바인더를 첨가하지 않은 것 이외는, 실시예 1-18과 동일한 방법으로 카본나노튜브 분산액을 제작하였다. 그 후, 상기 카본나노튜브 분산액 100부를 스테인리스용기에 넣은 후, 제조예 4에서 제작한 단층 CNT 수지 조성물 (TUBALL-F)을 상기 카본나노튜브 분산액 100부에 대하여 80부 첨가하고, 디스퍼로 균일해질 때까지 교반하여, 수지 조성물27을 얻었다.

[0229] (실시예 1-28)

[0230] 표 1에 나타내는 재료와 조성에 따라, 이하와 같이 수지 조성물을 제작하였다. 스테인리스용기에 NMP를 취하고, 50℃로 가온하였다. 디스퍼로 교반하면서 분산제, 첨가제를 첨가한 후, 1시간 교반하여, 분산제를 용해시켰다. CNT와 바인더를 분말상태로 텀블링하고 나서, 디스퍼로 교반하면서 상기 분산제 용액에 첨가하고, 하이쉬어믹서(L5M-A, SILVERSON제)에 각홀 하이쉬어스크린을 장착하여, 8,000rpm의 속도로 전체가 균일해지고, 홀의 최대깊이 300 μm의 그라인드 게이지에서 분산입도가 250 μm 이하가 될 때까지 배치식 분산을 행하였다. 이하, 실시예 1-1의 카본나노튜브 분산액의 제작공정과 동일하게 하고, 고압호모지나이저로 패스식 분산처리를 행하여, 수지 조성물28을 얻었다.

[0231] (실시예 1-29~1-31)

[0232] 표 1에 나타내는 분산제를 이용한 것 이외는, 실시예 1-28과 동일하게 하여, 수지 조성물29~31을 얻었다.

[0233] (실시예 1-32)

[0234] 표 1에 나타내는 재료와 조성에 따라, 이하와 같이 수지 조성물을 제작하였다. 스테인리스용기에 NMP를 취하고, 50℃로 가온하였다. 디스퍼로 교반하면서 분산제, 첨가제 및 바인더를 첨가한 후, 1시간 교반하여 용해시켰다. CNT를 디스퍼로 교반하면서 상기 분산제 용액에 첨가하고, 하이쉬어믹서(L5M-A, SILVERSON제)에 각홀 하이쉬어스크린을 장착하여, 8,000rpm의 속도로 전체가 균일해지고, 홀의 최대깊이 300 μm의 그라인드 게이지에서 분산입도가 250 μm 이하가 될 때까지 배치식 분산을 행하였다. 이하, 실시예 1-1의 카본나노튜브 분산액의 제작공정과 동일하게 하고, 고압호모지나이저로 패스식 분산처리를 행하여, 수지 조성물32를 얻었다.

[0235] (비교예 1-1)

[0236] 표 1에 나타내는 재료와 조성에 따라, 고압호모지나이저의 패스횟수를 10회로 변경한 것 이외는, 실시예 1-1과 동일하게 하여 비교 수지 조성물1을 얻었다.

[0237] (비교예 1-2)

[0238] 표 1에 나타내는 재료와 조성에 따라, 고압호모지나이저의 패스횟수를 15회로 변경한 것 이외는, 실시예 1-13과 동일하게 하여 비교 수지 조성물2를 얻었다.

[0239] (비교예 1-3)

[0240] 실시예 1-1에서, 고압호모지나이저를 이용하여 분산한 것 대신에, 비드밀(아시자와제, 스타밀 LMZ06, 비드직경 1.0mm, 비드충전율 80%)을 이용하여 분산해서, 비교 수지 조성물3을 얻었다. 한편, 패스횟수는 25회로 하였다.

[0241] [표 1]

수지 조성물의 제조
표 1

실시예 비교예 1-1	수지 조성물	CNT		CNT		기타 도전재		필연제		첨가제		비연타 평균분 평균경도	NMP 용액량 (g)	제조횟수 (회)	
		종류	평균분 평균경도(μm)	종류	평균분 평균경도(μm)	종류	평균분 평균경도(μm)	종류	평균분 평균경도(μm)	종류	평균분 평균경도(μm)				
실시예 1-1	수지 조성물1	BT1001M	3.0					H-NBR1	0.6	NaOH	0.005	S-5130	3.0	93.39	15
실시예 1-2	수지 조성물2	BT1001M	3.0					H-NBR2	0.6	NaOH	0.005	S-5130	3.0	93.39	15
실시예 1-3	수지 조성물3	BT1001M	3.0					H-NBR3	0.6	NaOH	0.005	S-5130	3.0	93.39	15
실시예 1-4	수지 조성물4	BT1001M	3.0					H-NBR4	0.6	NaOH	0.005	S-5130	3.0	93.39	15
실시예 1-5	수지 조성물5	BT1001M	3.0					H-NBR1/PVP	0.6	NaOH	0.005	S-5130	3.0	93.39	15
실시예 1-6	수지 조성물6	BT1001M	3.0					PVA	0.6	NaOH	0.005	S-5130	3.0	93.39	15
실시예 1-7	수지 조성물7	BT1001M	3.0					PAN	0.6	NaOH	0.005	S-5130	3.0	93.39	15
실시예 1-8	수지 조성물8	BT1001M	3.0					H-NBR1/PAN	0.6	NaOH	0.005	S-5130	3.0	93.39	15
실시예 1-9	수지 조성물9	BT1001M	3.0					H-NBR1	0.6	NaOH	0.024	S-5130	3.0	93.38	15
실시예 1-10	수지 조성물10	BT1001M	3.0					H-NBR1	0.6	t-BuONa	0.005	S-5130	3.0	93.39	15
실시예 1-11	수지 조성물11	BT1001M	3.0					H-NBR1	0.6	에틸올아민	0.005	S-5130	3.0	93.39	15
실시예 1-12	수지 조성물12	BT1001M	3.0					H-NBR1	0.6	—	—	S-5130	3.0	93.40	25
실시예 1-13	수지 조성물13	BT1001M	3.0					H-NBR1	0.6	NaOH	0.005	S-5130	3.0	93.40	25
실시예 1-14	수지 조성물14	100T	3.0					H-NBR1	0.6	NaOH	0.005	S-5130	3.0	93.39	15
실시예 1-15	수지 조성물15	100T-P	3.0					H-NBR1	0.6	NaOH	0.006	S-5130	3.0	93.38	15
실시예 1-16	수지 조성물16	10B	2.0					H-NBR1	0.4	NaOH	0.004	S-5130	3.0	94.00	15
실시예 1-17	수지 조성물17	8B	1.6					H-NBR1	0.4	NaOH	0.004	S-5130	3.0	94.00	15
실시예 1-18	수지 조성물18	6A	1.6					H-NBR1	0.4	NaOH	0.004	S-5130	3.0	93.00	15
실시예 1-19	수지 조성물19	TUBALL	1.0					H-NBR1	0.5	NaOH	0.005	S-5130	3.0	95.50	15
실시예 1-20	수지 조성물20	BT1001M	3.0					H-NBR1	0.6	NaOH	0.005	S-5130	3.0	93.39	15
실시예 1-21	수지 조성물21	BT1001M	3.0					H-NBR1	0.6	NaOH	0.005	W#7200	3.0	93.38	15
실시예 1-22	수지 조성물22	BT1001M	3.0					H-NBR1	0.6	NaOH	0.005	W#7300	3.0	93.39	15
실시예 1-23	수지 조성물23	BT1001M	3.0					H-NBR1	0.6	NaOH	0.005	W#9300	3.0	93.39	15
실시예 1-24	수지 조성물24	6A	1.25	TUBALL	0.25	SuperP	0.5	H-NBR1	0.3	NaOH	0.003	S-5130	3.0	93.20	15
실시예 1-25	수지 조성물25	6A	1.25	TUBALL	0.25	SuperP	0.5	H-NBR1	0.4	NaOH	0.004	S-5130	3.0	94.00	15
실시예 1-26	수지 조성물26	BT1001M	3.0					H-NBR1	0.6	NaOH	0.004	S-5130	3.0	93.39	15
실시예 1-27	수지 조성물27	6A	1.25	TUBALL	0.25	SuperP	0.5	H-NBR1	0.3	NaOH	0.005	S-5130	1.3	93.00	15
실시예 1-28	수지 조성물28	BT1001M	3.0					H-NBR1	0.6	NaOH	0.005	S-5130	3.0	93.39	15
실시예 1-29	수지 조성물29	BT1001M	3.0					PVP	0.6	NaOH	0.005	S-5130	3.0	93.39	15
실시예 1-30	수지 조성물30	BT1001M	3.0					PVA	0.6	NaOH	0.005	S-5130	3.0	93.39	15
실시예 1-31	수지 조성물31	BT1001M	3.0					PAN	0.6	NaOH	0.005	S-5130	3.0	93.39	15
실시예 1-32	수지 조성물32	BT1001M	3.0					H-NBR1	0.6	NaOH	0.005	S-5130	3.0	93.39	15
비교예 1-1	비교 수지 조성물1	BT1001M	3.0					H-NBR1	0.6	NaOH	0.005	S-5130	3.0	93.39	10
비교예 1-2	비교 수지 조성물2	BT1001M	3.0					H-NBR1	0.6	—	—	S-5130	3.0	93.40	15
비교예 1-3	비교 수지 조성물3	BT1001M	3.0					H-NBR1	0.6	NaOH	0.006	S-5130	3.0	93.39	25

[0242] 한편, 표 1에 기재된 첨가제는 이하와 같다.

- [0244] · NaOH: 수산화나트륨(도료화성공업제, 순도>98.0%, 과립상)
- [0245] · 아미노에탄올: 2-아미노에탄올(도료화성공업제, 순도>99.0%)
- [0246] · t-BuONa: 나트륨-t-부톡사이드(도료화성공업제, 순도>98.0%)

[0247] <수지 조성물의 평가>

[0248] (입도의 측정방법)

[0249] 수지 조성물의 조대입자의 유무, 입도는, 흙의 최대깊이 100 μm의 그라인드 게이지를 이용하여, JIS K5600-2-5에 준하는 판정방법에 의해 구하였다.

[0250] 입도 판정기준

[0251] ◎: 20 μm 미만

- [0252] ○: 20 μm 이상 50 μm 미만
- [0253] △: 50 μm 이상 90 μm 미만
- [0254] ×: 90 μm 이상
- [0255] (수지 조성물의 점도 측정방법)
- [0256] 수지 조성물의 점도는, B형 점도계(토키산업제 「BL」)를 이용하고, 온도 25℃에서, 주격으로 충분히 교반한 후, 즉시 B형 점도계 로터회전속도 6rpm으로 측정하고, 계속해서 60rpm으로 측정하였다. 60rpm으로 측정한 점도를 초기점도로 하였다. 저점도일수록 분산성이 양호하고, 고점도일수록 분산성이 불량하다. 얻어진 분산액이 명백히 분리나 침강하고 있는 것은 분산성 불량으로 하였다. 또한, 60rpm에 있어서의 점도($\text{mPa} \cdot \text{s}$)를, 6rpm에 있어서의 점도($\text{mPa} \cdot \text{s}$)로 나눈 값으로부터 TI값을 구하였다.
- [0257] 초기점도 판정기준
- [0258] ◎: 1,000 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 미만
- [0259] ○: 1,000 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 이상 2,000 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 미만
- [0260] △: 2,000 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 이상 10,000 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 미만
- [0261] ×: 10,000 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 이상, 침강 또는 분리
- [0262] TI값 판정기준
- [0263] ◎: 3.0 미만
- [0264] ○: 3.0 이상 5.0 미만
- [0265] △: 5.0 이상 10.0 미만
- [0266] ×: 10.0 이상, 침강 또는 분리
- [0267] (수지 조성물의 광택의 측정방법)
- [0268] 광택측정용 시료는, 수지 조성물을 평활한 유리기판 상에 1mL 적하하고, No.7의 바코터로 2cm/초로 도공한 후, 140℃의 열풍오븐에서 10분간 소부, 방랭하여 얻었다. 도공면적은 약 10cm×10cm로 하였다. 광택계(BYK Gardner제 광택계 micro-gross60°)를 이용하고, 단부를 제외한 도막면 내의 3개소를 무작위로 선택하고, 1회씩 측정하여 평균값을 60°에 있어서의 광택으로 하였다.
- [0269] 광택 판정기준
- [0270] ◎: 30 이상
- [0271] ○: 20 이상 30 미만
- [0272] △: 10 이상 20 미만
- [0273] ×: 10 미만
- [0274] (수지 조성물의 메디안직경의 입도 측정방법)
- [0275] 메디안직경은 입도분포 측정장치(Partical LA-960V2, HORIBA제)를 이용하여 측정하였다. 순환/초음파의 동작조건은, 순환속도: 3, 초음파강도: 7, 초음파시간: 1분, 교반속도: 1, 교반모드: 연속으로 하였다. 또한, 공기배기 중에는 초음파강도 7, 초음파시간 5초로 초음파작동을 행하였다. NMP의 굴절률은 1.470, 카본재료의 굴절률은 1.92로 하였다. 측정은, 측정시료를 적색 레이저다이오드의 투과율이 60~80%가 되도록 희석한 후 행하고, 입자경기준은 체적으로 하였다.
- [0276] 메디안직경 판정기준
- [0277] ○: 0.4 μm 이상 2.0 μm 미만
- [0278] △: 2.0 μm 이상 5.0 μm 미만
- [0279] ×: 0.4 μm 미만, 또는 5.0 μm 이상

[0280] (수지 조성물의 복소탄성률 및 위상각의 측정)

[0281] 수지 조성물의 복소탄성률X 및 위상각Y는, 직경 60mm, 2° 의 콘으로 레오미터(Thermo Fisher Scientific주식회사 RheoStress1 회전식 레오미터)를 이용하고, 25℃, 주파수 1Hz에서, 변형률 0.01% 내지 5%의 범위에서 동적 점탄성 측정을 실시함으로써 평가하였다. 얻어진 복소탄성률이 작을수록 분산성이 양호하고, 클수록 분산성이 불량하다. 또한, 얻어진 위상각이 클수록 분산성이 양호하고, 작을수록 분산성이 불량하다. 나아가, 얻어진 복소탄성률X(Pa)와 위상각Y(°)의 곱(X×Y)을 산출하였다.

[0282] (CNT의 평균섬유길이의 산출)

[0283] 디스퍼로 교반하면서 수지 조성물에 NMP를 조금씩 적하하고, 50배로 희석한 것을, 표면이 평활한 기재에 소량 적하하고, 건조시켜 관찰용 시료로 하였다. 얻어진 관찰용 시료를 주사형 전자현미경으로 관측함과 함께 촬상하였다. 관측사진에 있어서, 임의의 300개의 CNT를 선택하고, 각각의 섬유길이를 계측하여, 평균값을 산출하고, 평균섬유길이로 하였다.

[0284] (수지 조성물의 저장안정성 평가방법)

[0285] 저장안정성의 평가는, 분산액을 50℃에서 7일간 정치하여 보존한 후의 점도를 측정하였다. 측정방법은 초기 점도와 동일한 방법으로 측정하였다.

[0286] 저장안정성 판정기준

[0287] ◎: 초기 동등

[0288] ○: 점도가 약간 변화함

[0289] △: 점도가 상승했으나 겔화는 되어 있지 않음

[0290] ×: 겔화되어 있음

[0291] [표 2]

수지 조성물의 평가
표 2

수지 조성물	입도	초기점도	T값	광택	메디안직경	CNT의 평균섬유길이 (μm)	복소탄성률 X (Pa)	위상각 Y (°)	X×Y	저장안정성
수지 조성물1	◎	◎	◎	◎	○	0.5	8.1	78.6	637	○
수지 조성물2	◎	◎	◎	◎	○	0.4	9.9	67.8	671	○
수지 조성물3	◎	◎	◎	◎	○	0.4	7.6	84.2	640	○
수지 조성물4	◎	◎	◎	◎	○	0.3	10.7	81.9	876	○
수지 조성물5	◎	◎	◎	◎	○	0.3	8.6	68.8	592	○
수지 조성물6	○	○	○	○	○	0.3	7.0	81.9	573	○
수지 조성물7	○	○	○	○	○	0.3	9.6	73.3	704	○
수지 조성물8	○	○	○	○	○	0.3	6.5	80.2	521	○
수지 조성물9	◎	◎	◎	◎	○	0.3	7.3	82.1	599	○
수지 조성물10	◎	◎	◎	◎	○	0.3	5.3	83.7	444	○
수지 조성물11	◎	◎	◎	◎	○	0.4	7.7	81.0	624	○
수지 조성물12	○	○	○	○	○	0.3	10.2	68.8	702	○
수지 조성물13	○	○	○	○	○	0.4	78.0	18.9	1,474	○
수지 조성물14	◎	◎	◎	◎	○	0.5	4.8	80.1	384	○
수지 조성물15	◎	◎	◎	◎	○	0.5	6.3	77.5	468	○
수지 조성물16	◎	◎	◎	◎	○	0.5	8.2	80.3	658	○
수지 조성물17	◎	◎	◎	◎	○	0.5	15.9	78.5	1,248	○
수지 조성물18	◎	◎	◎	◎	○	0.5	17.4	73.2	1,274	○
수지 조성물19	◎	◎	◎	◎	○	3.1	12.3	70.1	862	○
수지 조성물20	◎	◎	◎	◎	○	0.5	7.7	75.4	581	○
수지 조성물21	◎	◎	◎	◎	○	0.5	5.6	81.7	458	○
수지 조성물22	◎	◎	◎	◎	○	0.5	20.4	65.4	1,334	○
수지 조성물23	◎	◎	◎	◎	○	0.5	10.8	68.7	742	○
수지 조성물24	○	○	○	◎	미측정	2.5	104.0	13.3	1,383	○
수지 조성물25	○	○	○	◎	미측정	2.4	95.0	28.0	2,660	○
수지 조성물26	◎	◎	◎	◎	○	0.5	7.5	73.3	550	○
수지 조성물27	○	○	○	◎	미측정	2.5	123.1	11.5	1,416	○
수지 조성물28	○	○	○	○	○	0.4	223.0	20.9	4,661	○
수지 조성물29	○	○	○	○	○	0.3	171.0	28.7	4,908	○
수지 조성물30	○	○	○	○	○	0.3	103.0	30.5	3,142	○
수지 조성물31	○	○	○	○	○	0.4	32.0	56.4	1,805	○
수지 조성물32	○	○	○	○	○	0.4	150.0	31.7	4,755	○
비교 수지 조성물1	×	×	×	◎	×	0.4	1,021.0	31.4	32,059	×
비교 수지 조성물2	×	×	×	◎	×	0.4	1,688.0	14.7	24,814	×
비교 수지 조성물3	◎	◎	◎	◎	◎	0.1	0.9	31.0	28	△

[0292]

- [0293] <양극합재 슬러리 및 양극의 제작>
- [0294] (실시예 2-1~2-37, 비교예 3-1~3-3)
- [0295] 표 3에 나타내는 조합과 조성비에 따라, 이하와 같이 하여 양극합재 슬러리 및 양극을 제작하였다. 용량 150cm³의 플라스틱용기에 수지 조성물과, 양극활물질을 첨가하고, 자전·공전믹서(싱키제 아와토리렌타로, ARE-310)를 이용하여, 2,000rpm으로 150초간 교반해서, 양극합재 슬러리를 얻었다. 양극합재 슬러리의 불휘발분은 68.17질량% 하였다. 한편, 실시예 2-36에서는, 표 중에 나타내는 조성비에 따라, 용량 150cm³의 플라스틱용기에 수지 조성물과, 양극활물질과, 추가로 바인더(S-5130: solef5130(solvay제))를 첨가한 것 이외는, 상기 방법에 따라 양극36용의 합재 슬러리를 제작하였다. 또한, 실시예 2-37에서는, 표 중에 나타내는 조성비에 따라, 용량 150cm³의 플라스틱용기에 수지 조성물과, 양극활물질과, 추가로 기타 도전재(Super-P(IMERYSGraphite&Carbon사제, 도전성 카본블랙))를 첨가한 것 이외는, 상기 방법에 따라 양극37용의 합재 슬러리를 제작하였다.
- [0296] 양극합재 슬러리를, 어플리케이션을 이용하여, 두께 20 μm의 알루미늄박 상에 도공한 후, 전기오븐 중에서 120 °C±5°C에서 25분간 건조하여, 전극막을 제작하였다. 그 후, 전극막을 롤프레스(땡크메탈제, 3t 유압식 롤프레스)에 의한 압연처리를 행하여, 양극(양극1~37, 비교 양극1~3)을 얻었다. 한편, 합재층의 단위당 목부량이 20mg/cm²이고, 압연처리 후의 합재층의 밀도는 3.2g/cc였다.
- [0297] 실시예 및 비교예에서는, 이하의 양극활물질을 이용하였다.
- [0298] · NMC1: 셸시드 NMC(LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂, 일본화학공업제)
- [0299] · NMC2: S800(LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O₂, 킨와제)
- [0300] · NCA: NAT-7050(LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂, BASF토다배터리머티리얼즈제)
- [0301] · LFP: HED(상표) LFP-400(인산철리튬, BASF제)
- [0302] <양극의 평가>
- [0303] (양극의 도전성 평가방법)
- [0304] 얻어진 양극을, 미쯔비시화학애널리테크제: 로레스타 GP, MCP-T610을 이용하여 합재층의 표면저항률(Ω/□)을 측정하였다. 측정 후, 합재층의 두께를 승산(乘算)하여, 양극의 체적저항률(Ω·cm)로 하였다. 합재층의 두께는, 막두께계(NIKON제, DIGIMICRO MH-15M)를 이용하고, 전극 중의 3점을 측정한 평균값으로부터, 알루미늄박의 막두께를 감안하여, 양극의 체적저항률(Ω·cm)로 하였다.
- [0305] 도전성 판정기준
- [0306] ◎: 10Ω·cm 미만
- [0307] ○: 10Ω·cm 이상 20Ω·cm 미만
- [0308] △: 20Ω·cm 이상 30Ω·cm 미만
- [0309] ×: 30Ω·cm 이상
- [0310] (양극의 밀착성 평가방법)
- [0311] 얻어진 양극을, 도공방향을 장축으로 하여 90mm×20mm의 장방향으로 2개 컷하였다. 박리강도의 측정에는 탁상형 인장시험기(토요정기제작소제, 스트로그래프 E3)를 이용하고, 180도 박리시험법에 의해 평가하였다. 구체적으로는, 100mm×30mm 사이즈의 양면테이프(No.5000NS, 니툼즈제)를 스테인리스판 상에 첨부하고, 제작한 양극의 합재층측을 양면테이프의 다른 일방의 면에 밀착시켜 시험용 시료로 하였다. 이어서, 시험용 시료를 장방향의 단면이 위아래로 오도록 수직으로 고정하고, 일정속도(50mm/분)로 알루미늄박의 말단을 하방에서 상방으로 잡아당기면서 박리하고, 이때의 응력의 평균값을 박리강도로 하였다.
- [0312] 밀착성 판정기준
- [0313] ◎: 0.8N/cm 이상

- [0314] ○: 0.5N/cm 이상 0.8N/cm 미만
- [0315] △: 0.3N/cm 이상 0.5N/cm 미만
- [0316] ×: 0.3N/cm 미만
- [0317] [표 3]

표 3

실시에 비교예	양극	수지 조성물	양극활물질		CNT 고형분비율 (부)	기타 도전재 고형분비율 (부)	바인더 고형분비율 (부)	도전성	밀착성
			종류	고형분비율 (부)					
실시에 2-1	양극1	수지 조성물1	NMC1	96.7	1.5		1.5	◎	◎
실시에 2-2	양극2	수지 조성물2	NMC1	96.7	1.5		1.5	◎	◎
실시에 2-3	양극3	수지 조성물3	NMC1	96.7	1.5		1.5	◎	◎
실시에 2-4	양극4	수지 조성물4	NMC1	96.7	1.5		1.5	◎	◎
실시에 2-5	양극5	수지 조성물5	NMC1	96.7	1.5		1.5	○	○
실시에 2-6	양극6	수지 조성물6	NMC1	96.7	1.5		1.5	○	○
실시에 2-7	양극7	수지 조성물7	NMC1	96.7	1.5		1.5	○	○
실시에 2-8	양극8	수지 조성물8	NMC1	96.7	1.5		1.5	○	○
실시에 2-9	양극9	수지 조성물9	NMC1	96.7	1.5		1.5	◎	◎
실시에 2-10	양극10	수지 조성물10	NMC1	96.7	1.5		1.5	○	○
실시에 2-11	양극11	수지 조성물11	NMC1	96.7	1.5		1.5	◎	○
실시에 2-12	양극12	수지 조성물12	NMC1	96.7	1.5		1.5	△	○
실시에 2-13	양극13	수지 조성물13	NMC1	96.7	1.5		1.5	○	○
실시에 2-14	양극14	수지 조성물14	NMC1	96.7	1.5		1.5	◎	○
실시에 2-15	양극15	수지 조성물15	NMC1	96.7	1.5		1.5	◎	○
실시에 2-16	양극16	수지 조성물16	NMC1	97.3	1.0		1.5	◎	◎
실시에 2-17	양극17	수지 조성물17	NMC1	97.5	0.8		1.5	◎	◎
실시에 2-18	양극18	수지 조성물18	NMC1	97.5	0.8		1.5	◎	◎
실시에 2-19	양극19	수지 조성물19	NMC1	97.7	0.5		1.5	◎	◎
실시에 2-20	양극20	수지 조성물20	NMC1	96.7	1.5		1.5	○	◎
실시에 2-21	양극21	수지 조성물21	NMC1	96.7	1.5		1.5	○	○
실시에 2-22	양극22	수지 조성물22	NMC1	96.7	1.5		1.5	○	◎
실시에 2-23	양극23	수지 조성물23	NMC1	96.7	1.5		1.5	◎	◎
실시에 2-24	양극24	수지 조성물24	NMC1	97.6	0.8		1.5	◎	◎
실시에 2-25	양극25	수지 조성물25	NMC1	97.5	0.8	0.3	1.5	◎	◎
실시에 2-26	양극26	수지 조성물26	NMC1	96.7	1.5		1.5	◎	◎
실시에 2-27	양극27	수지 조성물27	NMC1	96.5	0.8		0.6	◎	◎
실시에 2-28	양극28	수지 조성물28	NMC1	96.7	1.5		1.5	○	◎
실시에 2-29	양극29	수지 조성물29	NMC1	96.7	1.5		1.5	○	○
실시에 2-30	양극30	수지 조성물30	NMC1	96.7	1.5		1.5	○	○
실시에 2-31	양극31	수지 조성물31	NMC1	96.7	1.5		1.5	◎	○
실시에 2-32	양극32	수지 조성물32	NMC1	96.7	1.5		1.5	○	○
실시에 2-33	양극33	수지 조성물1	NMC2	96.7	1.5		1.5	◎	○
실시에 2-34	양극34	수지 조성물1	NCA	96.7	1.5		1.5	◎	○
실시에 2-35	양극35	수지 조성물1	LFP	96.7	1.5		1.5	○	○
실시에 2-36	양극36	수지 조성물27	NMC2	97.6	0.8		1.5	○	○
실시에 2-37	양극37	수지 조성물27	NMC2	97.6	0.8	0.3	1.5	◎	◎
비교예 2-1	비교 양극1	비교 수지 조성물1	NMC1	96.7	1.5		1.5	×	×
비교예 2-2	비교 양극2	비교 수지 조성물2	NMC1	96.7	1.5		1.5	×	×
비교예 2-3	비교 양극3	비교 수지 조성물3	NMC1	96.7	1.5		1.5	×	×

[0318]

[0319] <이차전지의 제작과 평가>

[0320] (표준음극의 제작)

[0321] 용량 150ml의 플라스틱용기에 아세틸렌블랙(덴카블랙(등록상표) HS-100, 텐카제) 0.5부와, MAC500LC(카르복시메틸셀룰로오스나트륨염 선로즈 특수타입 MAC500L, 일본제지제, 불휘발분 100%) 1부와, 물 98.4부를 첨가한 후, 자전·공전믹서(싱키제 아와토리렌타로, ARE-310)를 이용하여, 2,000rpm으로 30초간 교반하였다. 나아가 활물질로서 인조흑연(CGB-20, 일본흑연공업제)을 97질량부 첨가하고, 자전·공전믹서(싱키제 아와토리렌타로, ARE-310)를 이용하여, 2,000rpm으로 150초간 교반하였다. 계속해서 SBR(스티렌부타디엔고무, TRD2001, 불휘발분 48%, JSR제)을 3.1부 첨가하고, 자전·공전믹서(싱키제 아와토리렌타로, ARE-310)를 이용하여, 2,000rpm으로 30초간 교반해서, 표준음극합제 슬러리를 얻었다. 표준음극합제 슬러리의 불휘발분은 50질량%로 하였다.

[0322] 상기 서술한 표준음극합제 슬러리를 집전체가 되는 두께 20 μm의 동박 상에 어플리케이션을 이용하여 도공한 후, 전기오븐 중에서 80℃±5℃에서 25분간 건조하여 전극의 단위면적당 목부량이 10mg/cm²가 되도록 조정하였다. 나아가 롤프레스(땡크메탈제, 3t 유압식 롤프레스)에 의한 압연처리를 행하여, 합제층의 밀도가 1.6g/cm³가 되는 표준음극을 제작하였다.

[0323] (실시에 3-1~3-37, 비교예 3-1~3-3)(이차전지의 제작)

- [0324] 표 4에 기재한 양극 및 표준음극을 사용하여, 각각 50mm×45mm, 45mm×40mm로 타발하고, 타발한 양극 및 표준음극과, 그 사이에 삽입되는 세퍼레이터(다공질 폴리프로펜 필름)를 알루미늄제 라미네이트 자루에 삽입하고, 전기오븐 중, 70℃에서 1시간 건조하였다. 그 후, 아르곤가스로 채워진 글로브박스 내에서, 전해액(에틸렌카보네이트와 디메틸카보네이트와 디에틸카보네이트를 체적비 1:1:1의 비율로 혼합한 혼합용매를 제작하고, 추가로 첨가제로서, 비닐렌카보네이트를 100질량부에 대하여 1질량부 첨가한 후, LiPF₆을 1M의 농도로 용해시킨 비수전해액)을 2mL 주입한 후, 알루미늄제 라미네이트를 봉구하여 이차전지를 각각 제작하였다.
- [0325] (이차전지의 레이트특성 평가방법)
- [0326] 얻어진 이차전지를 25℃의 항온실 내에 설치하고, 충방전장치(호쿠토전공제, SM-8)를 이용하여 충방전 측정을 행하였다. 충전전류 10mA(0.2C)에서 충전종지전압 4.3V로 정전류 정전압 충전(컷오프전류 1mA(0.02C))을 행한 후, 방전전류 10mA(0.2C)에서, 방전종지전압 3V로 정전류방전을 행하였다. 이 조작을 3회 반복한 후, 충전전류 10mA(0.2C)에서 충전종지전압 4.3V로 정전류 정전압 충전(컷오프전류(1mA(0.02C)))을 행하고, 방전전류 0.2C 및 3C에서 방전종지전압 3.0V에 도달할 때까지 정전류방전을 행하여, 각각 방전용량을 구하였다. 레이트특성은 0.2C 방전용량과 3C 방전용량의 비, 이하의 수식 1로 나타낼 수 있다.
- [0327] (수식 1) 레이트 특성=3C 방전용량/3회째의 0.2C 방전용량×100(%)
- [0328] 레이트특성 판정기준
- [0329] ◎: 80% 이상
- [0330] ○: 60% 이상 80% 미만
- [0331] △: 40% 이상 60% 미만
- [0332] ×: 40% 미만
- [0333] (이차전지의 사이클 특성 평가방법)
- [0334] 얻어진 이차전지를 25℃의 항온실 내에 설치하고, 충방전장치(호쿠토전공제, SM-8)를 이용하여 충방전 측정을 행하였다. 충전전류 25mA(0.5C)에서 충전종지전압 4.3V로 정전류 정전압 충전(컷오프전류 2.5mA(0.05C))을 행한 후, 방전전류 25mA(0.5C)에서, 방전종지전압 3V로 정전류방전을 행하였다. 이 조작을 200회 반복하였다. 사이클특성은 25℃에 있어서의 3회째의 0.5C 방전용량과 200회째의 0.5C 방전용량의 비, 이하의 수식 2로 나타낼 수 있다.
- [0335] (수식 2) 사이클특성=3회째의 0.5C 방전용량/200회째의 0.5C 방전용량×100(%)
- [0336] 사이클특성 판정기준
- [0337] ◎: 85% 이상
- [0338] ○: 80% 이상 85% 미만
- [0339] △: 50% 이상 80% 미만
- [0340] ×: 50% 미만

[0341] [표 4]

표 4

실시예 비교예	전지	양극	레이트 특성	사이클 특성
실시예 3-1	전지1	양극1	◎	◎
실시예 3-2	전지2	양극2	◎	◎
실시예 3-3	전지3	양극3	◎	◎
실시예 3-4	전지4	양극4	◎	○
실시예 3-5	전지5	양극5	○	○
실시예 3-6	전지6	양극6	○	○
실시예 3-7	전지7	양극7	○	○
실시예 3-8	전지8	양극8	○	○
실시예 3-9	전지9	양극9	◎	◎
실시예 3-10	전지10	양극10	○	○
실시예 3-11	전지11	양극11	◎	◎
실시예 3-12	전지12	양극12	○	△
실시예 3-13	전지13	양극13	△	○
실시예 3-14	전지14	양극14	◎	○
실시예 3-15	전지15	양극15	◎	○
실시예 3-16	전지16	양극16	◎	◎
실시예 3-17	전지17	양극17	◎	◎
실시예 3-18	전지18	양극18	◎	◎
실시예 3-19	전지19	양극19	◎	◎
실시예 3-20	전지20	양극20	○	○
실시예 3-21	전지21	양극21	○	○
실시예 3-22	전지22	양극22	○	○
실시예 3-23	전지23	양극23	◎	◎
실시예 3-24	전지24	양극24	◎	◎
실시예 3-25	전지25	양극25	◎	◎
실시예 3-26	전지26	양극26	◎	◎
실시예 3-27	전지27	양극27	◎	◎
실시예 3-28	전지28	양극28	○	○
실시예 3-29	전지29	양극29	○	○
실시예 3-30	전지30	양극30	△	○
실시예 3-31	전지31	양극31	○	○
실시예 3-32	전지32	양극32	○	○
실시예 3-33	전지33	양극33	◎	◎
실시예 3-34	전지34	양극34	◎	◎
실시예 3-35	전지35	양극35	○	◎
실시예 3-36	전지36	양극36	○	◎
실시예 3-37	전지37	양극37	◎	◎
비교예 3-1	비교 전지1	비교 양극1	×	×
비교예 3-2	비교 전지2	비교 양극2	×	×
비교예 3-3	비교 전지3	비교 양극3	×	×

[0342]

[0343] 이상, 실시형태를 참조하여 본 발명을 설명했는데, 본 발명은 상기에 의해 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 구성이나 상세에는, 발명의 범위 내에서 당업자가 이해할 수 있는 다양한 변경을 할 수 있다.

[0344] 본원의 개시는, 2021년 7월 14일에 일본국 특허청에 출원된 일본특허출원 2021-116718호에 기재된 주제와 관련되어 있으며, 그 모든 개시내용은 인용에 의해 여기에 원용된다.